

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2001年 4月 6日

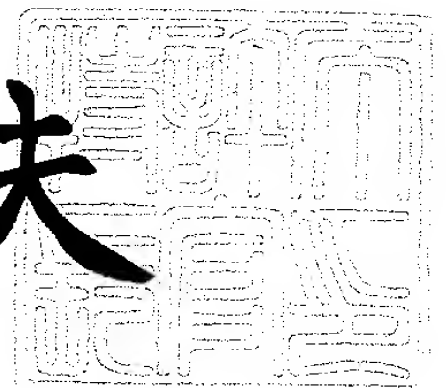
出願番号
Application Number: 特願2001-108788
[ST. 10/C]: [JP 2001-108788]

出願人
Applicant(s): セイコーエプソン株式会社

2003年 7月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3057893

【書類名】 特許願

【整理番号】 J0084275

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号
 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 太田 等

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号
 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 小松 英彦

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号
 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 矢竹 正弘

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号
 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 原 和彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000002369

 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100099195

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 宮越 典明

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-108359

【出願日】 平成12年 4月10日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 030889

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9900310

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 顔料分散液の製造方法、その方法により得られた顔料分散液、その顔料分散液を用いたインクジェット記録用インク、並びに、そのインクを用いた記録方法および記録物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの親水性の分散性付与基を、直接及び／又は多価の基を介して、顔料表面に導入する表面処理顔料の表面処理工程と、前記表面処理工程で得られた表面処理顔料を水系媒体中に分散する分散工程とからなる顔料分散液の製造方法であって、

前記分散工程が、少なくとも、前記表面処理顔料、湿潤剤、及び、水との混合液状態で分散処理する工程であり、かつ、分散性及び／又は定着性を付与する樹脂が、前記分散工程時及び／又は分散工程後に添加される、ことを特徴とする顔料分散液の製造方法。

【請求項2】 前記分散工程における混合液の20℃における表面張力が、40mN/m以下である、ことを特徴とする請求項1に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項3】 前記分散工程における混合液中の顔料濃度が、重量換算で50重量%以下である、ことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の顔料分散液の製造方法。

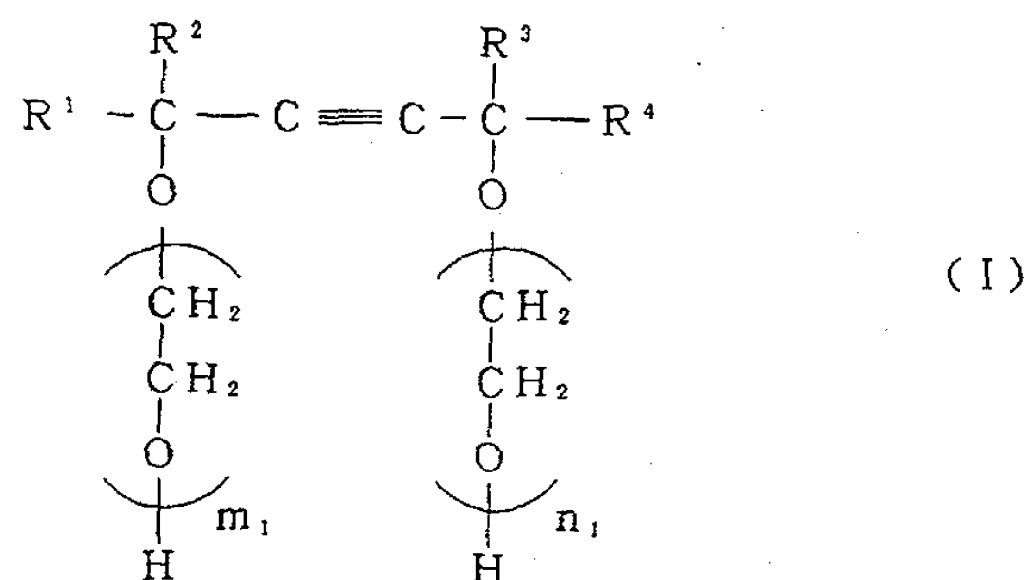
【請求項4】 前記分散工程における湿潤剤が、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類、グリコールエーテル類、アルキレングリコール類からなる群から選ばれた一つあるいは二つ以上の物質である、ことを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項5】 前記分散工程において、湿潤剤として添加するアセチレングリコール類及び／又はアセチレンアルコール類の総量が、重量換算で顔料の50分の1以上で、かつ2倍以下の範囲である、ことを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項6】 前記アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類が、下記式(I)、下記式(II)で表される化合物である、ことを特徴とする請求項4ま

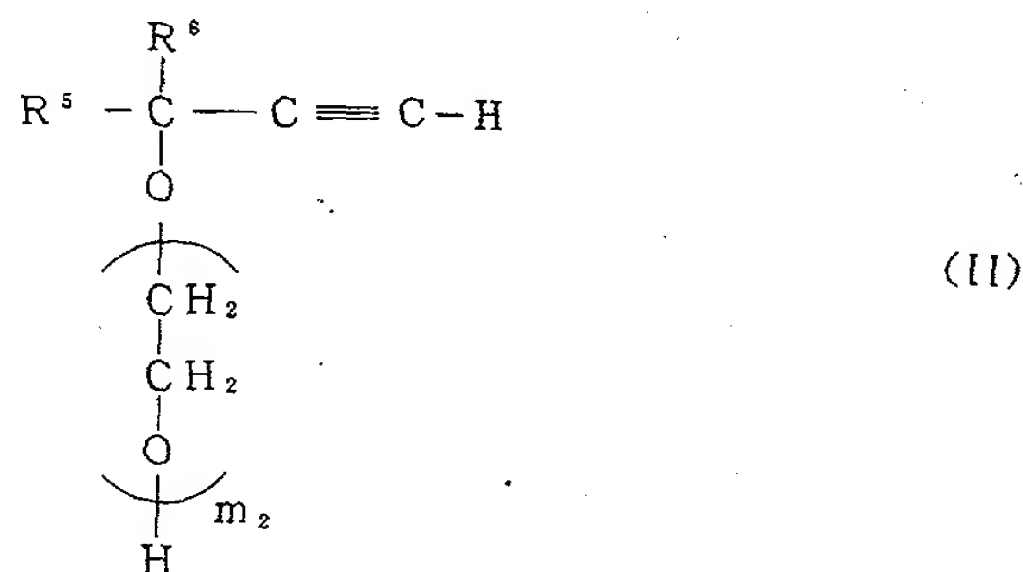
たは請求項 5 に記載の顔料分散液の製造方法。

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 $m_1 + n_1$ は 0 から 30 である。)

【化 2】



(式中、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 m_2 は 0 から 30 である。)

【請求項 7】 前記表面処理工程において、顔料表面に導入される親水性の分散性付与基が、下記式で表される官能基あるいはその塩からなる群から選ばれた一つあるいは二つ以上である、ことを特徴とする請求項 1 ～ 請求項 6 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

$-\text{OM}$, $-\text{COOM}$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$,
 $-\text{RSO}_2\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{HM}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$, $-\text{NH}_3$,
 $-\text{NR}_3$

(但し、式中の M は、水素原子、アルカリ金属、アンモニウムあるいは有機アンモニウムを表す。また、R は、炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基、置

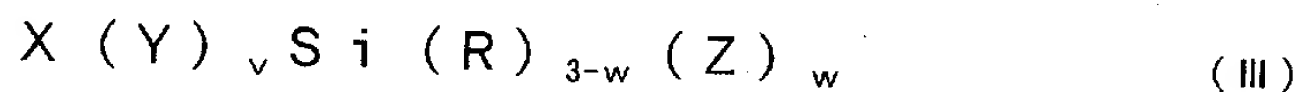
換基を有していてもよいフェニル基あるいは置換基を有していてもよいナフチル基を表す。)

【請求項 8】 前記表面処理工程において、顔料表面に導入される親水性の分散性付与基が、硫黄含有分散性付与基である、ことを特徴とする請求項 1～請求項 7 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項 9】 前記樹脂の添加量が、重量換算で顔料の 10 分の 1 以上で、かつ 3 倍以下の範囲である、ことを特徴とする請求項 1～請求項 8 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項 10】 前記樹脂が、アルカリ可溶性樹脂、および／または、下記式(III)で表されるシリコンマクロマー及びアクリルアミドあるいはメタクリルアミド系モノマー(但し塩生成基を有するものは除く)からなる群から選ばれる一種あるいは二種以上と、塩生成基を有する重合性不飽和単量体と、これら単量体と共重合可能な単量体をラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得られるビニルポリマーである、ことを特徴とする請求項 1～請求項 9 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【化 3】



(式中、Xは重合可能な不飽和基を、Yは二価の結合基を示す。Rは水素原子、低級アルキル基、アリール基あるいはアルコキシ基を示し、複数個のRは同一でも異なってもよい。Zは少なくとも約500の数平均分子量を有する一価シロキサンポリマー部分を示す。vは0あるいは1を、wは1～3の整数を示す。)

【請求項 11】 前記樹脂のガラス転移温度が50℃以上である、ことを特徴とする請求項 1～請求項 10 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項 12】 前記樹脂の重量平均分子量が1,600～50,000の範囲である、ことを特徴とする請求項 1～請求項 11 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項 13】 前記樹脂の酸価が10～250の範囲である、ことを特徴

とする請求項 1～請求項 12 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項 14】 前記樹脂のうち、アルカリ可溶性樹脂がスチレン-アクリル酸共重合体である、ことを特徴とする請求項 1～請求項 13 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項 15】 前記製造方法により製造された顔料分散液の液性成分中に含有される多価金属イオンの総量が、600 ppm 以下である、ことを特徴とする請求項 1～請求項 14 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項 16】 前記製造方法により製造された顔料分散液の液性成分中に含有される Si, Ca, Mg, Fe, Cr, Ni の各イオン量が、いずれも 100 ppm 以下である、ことを特徴とする請求項 1～請求項 15 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項 17】 前記表面処理工程において、親水性の分散性付与基を導入する顔料が、カーボンブラック顔料及び／又は有機顔料である、ことを特徴とする請求項 1～請求項 16 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項 18】 前記表面処理工程において、親水性の分散性付与基を導入する顔料が、C. I. ピグメントイエロー, C. I. ピグメントレッド, C. I. ピグメントバイオレット, C. I. ピグメントブルー, C. I. ピグメントオレンジ, C. I. ピグメントグリーン, C. I. ピグメントブラウンからなる群から選ばれる一つあるいは二つ以上の顔料である、ことを特徴とする請求項 1～請求項 17 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項 19】 前記表面処理工程において、親水性の分散性付与基を導入する顔料が、フタロシアニン顔料, キナクリドン顔料, 縮合アゾ顔料, イソインドリノン顔料, キノフタロン顔料, アントラキノン顔料, ベンズイミダゾロン顔料, ペリレン顔料からなる群から選ばれる一つあるいは二つ以上の顔料である、ことを特徴とする請求項 1～請求項 18 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項 20】 前記表面処理工程において、高分子物質を、直接及び／又は多価の基を介して、顔料表面に導入する、ことを特徴とする請求項 1～請求項 19 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法。

【請求項 21】 請求項 1～請求項 20 のいずれか一項に記載の顔料分散液の製造方法により製造された、ことを特徴とする顔料分散液。

【請求項 22】 請求項 21 に記載の顔料分散液を少なくとも含有する、ことを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 23】 請求項 22 に記載のインクにエネルギーを与えて記録ヘッドから吐出させ、記録媒体に付着させる、ことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 24】 前記エネルギーが力学的エネルギーである、ことを特徴とする請求項 23 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 25】 前記エネルギーが熱エネルギーである、ことを特徴とする請求項 23 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 26】 請求項 23～請求項 25 のいずれか一項に記載の方法により記録された、ことを特徴とする記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、圧電素子などによる力学的エネルギー又は発熱体による熱エネルギーを利用した吐出エネルギーをインクに与えて、記録ヘッドから吐出させる「インクジェットプリンタ用のインク」として好適に用いることができる「顔料分散液の製造方法、その方法により得られた顔料分散液及びその顔料分散液を用いたインクジェット記録用インク、並びに、そのインクを用いた記録方法および記録物」に関する。

また、本発明は、万年筆、ボールペン、フェルトペン等の筆記具のインク液、もしくは、エアブラシ等に使用する塗料や産業コーティング液などの、様々な用途に用いることができる「顔料分散液の製造方法、その方法により得られた顔料分散液及びその顔料分散液を用いた顔料インク」に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェットプリンタ用インクの着色剤としては、従来から主に染料が使用

されてきたが、近年堅牢性に優れる顔料を利用することが検討されてきている。顔料を着色剤として使用した場合、その記録物は、耐水性や耐光性等の堅牢性の点で染料を使用した場合より優れている。

【0003】

一方、顔料は、染料と異なり水に溶解しないため、水性インクの着色剤として顔料を使用する場合、樹脂等の分散剤を顔料表面に吸着させ、水中に顔料粒子として分散させて使用することが、従来多く検討されてきた（以下、この種の顔料を“分散剤型顔料”と記載する）。例えば、特開2000-290578号公報には、「粗大粒子を含む顔料を水溶性樹脂の存在下で乾式粉碎する工程と、該工程で得られた乾式粉碎物に、アセチレン基を含有するノニオン系界面活性剤を添加して水中に分散せしめる工程とからなる水系顔料分散体の製造方法」が記載されている。また、特開2000-351912号公報には、「粗大粒子を含む顔料をアセチレン基を含むノニオン系界面活性剤及び水溶性樹脂の存在下で乾式粉碎する、あるいは粗大粒子を含む顔料をアセチレン基を含むノニオン系界面活性剤の存在下で乾式粉碎した後に水溶性樹脂を添加して更に乾式粉碎する、顔料組成物の製造方法」が記載されている。

【0004】

しかしながら、上記特開2000-290578号公報及び特開2000-351912号公報に開示されている方法によっても、分散剤型顔料を水系媒体で安定した分散状態で保つことは難しく、吸着している分散剤が顔料表面から脱離することにより、顔料粒子同士が凝集して沈降したり、あるいは、粒子径が比較的大きい場合に、顔料粒子自体の重みより自然沈降が発生するなど、着色剤が粒子の分散状態であることによる弊害が存在している。

【0005】

一般に、インクジェットプリンタのインク中には、着色剤と水の他に様々な溶剤や界面活性剤等が存在するため、従来の分散剤型顔料を水性媒体中に分散する方法では、顔料粒子を微粒子状態で安定した分散状態に保つことが難しかった。特に、記録媒体上でのインクの乾燥速度を速めるために強い浸透効果を付与する浸透剤をインク中に添加した場合、分散剤の顔料粒子表面からの脱離が促進され

るためと思われるが、分散安定性が更に悪化する傾向にあった。

【0006】

そこで、顔料そのものに水中分散性を付与して自己分散型顔料とする技術も種々提案されている。例えば、特開平10-195360号公報、特開平10-330665号公報等には、カーボンブラックの表面に、直接あるいは多価の基を介して、カルボキシル基、カルボニル基、スルホン基、ヒドロキシル基等の親水性基を結合させた“自己分散型カーボンブラック”が提案されている。また、特開平8-3498号公報、特開平10-195331号公報、特開平10-237349号公報等には、カーボンブラックの表面を酸化処理して分散性を改善することが提案されており、更に、特開平8-283598号公報、特開平10-110110号公報、特開平10-110111号公報等には、有機顔料の表面にスルホン基を導入した“表面処理顔料”が提案されている。

【0007】

また、特開平11-49974号公報には、スルホン酸基を導入した有機顔料塊状体を1価金属イオンで処理することにより、表面を正帯電させる有機顔料塊状体を調製することが記載されており、更に、その表面正帯電有機顔料塊状体から調製された顔料微粒子、分散剤及び水を含み、貯蔵安定性に優れた水系インク組成物が記載されている。

また、特開2000-53902号公報には、カーボンブラックに導入したベンゼン環を介することで、“水可溶化官能基とポリマーとを表面に有する顔料粒子(巨大分子発色団)を着色剤とするインク”が提案されている。

【0008】

ところで、インクジェットプリンタ用インクには、種々のインク物性が要求されるが、特に、インク自体の保存安定性と、インクジェット記録時の吐出安定性(目詰まり、飛行曲がり等の防止)を確保することが重要である。更に、記録紙上への印字記録物に関しても、優れた印字品質(高い印字濃度とにじみの少ない印字画像等)が要求される。すなわち、インクジェットプリンタ用インクとしては、前記のインク物性、吐出特性及び高印字品質をそれぞれ同時に満足することが望まれる。

前述の自己分散型の表面処理顔料は、分散基が顔料表面に化学的に結合しているため、前述した浸透剤をインク中に添加しても分散基の脱離が生じない。そのため、分散安定性等の保存安定性に優れており、上記に示すインクジェットプリンタ用インクに必要とされる各特性を確保しやすい。

【0009】

しかしながら、昨今、高精細な印字画像を高速に印字することがインクジェットプリンタに求められ、非常に微細なインクドットをより高い周波数で吐出することが必要とされている。従って、安定した印字特性を確保するために使用するインクに対する要求も、格段に高くなってきている。

特に染料とは異なり、粒子がインク中で分散状態にある顔料インクでは、基本特性が優れる自己分散型顔料インクであっても、安定した吐出特性と保存安定性の両立が難しくなっている。また、自己分散型顔料であっても、着色剤が分散系であることにはかわりはないため、分散粒径が大きい場合に発生する沈降という課題は、依然として残されたままである。

【0010】

更に、表面処理顔料のみでは、顔料表面に定着成分がないため、画像の定着性に乏しいという問題点があった。そのため、特開平10-110129号公報には、水溶性樹脂を添加することにより定着性を改善する旨が記載されている。

しかし、特開平10-110129号公報に記載の組成インクでは、カラー写真と同等以上の高品質な印字画像が要求される光沢メディア（例えば、光沢紙、光沢フィルム等）上に印字した場合、インクの浸透性に乏しい。その結果、インク中の“液性成分の記録媒体中への浸透”が少なく、顔料粒子がメディア表面に残る状態となるため、画像表面の平滑性が失われて光沢性が欠如し、印字品質が損なわれるという問題点、及び、定着性に乏しいという問題点があった。また、特にフルカラー印字時において、2色以上インクが重なったり接したりする部分で、にじみが発生するという問題点があった。

【0011】

本発明は、従来技術の前記問題点に鑑み成されたものであって、その目的とするところは、昨今の高画質・高速化されたインクジェットプリンタにおいても、

安定した印字特性が得られ、保存安定性が良好であり、また、特に光沢メディアに印字しても光沢性や定着性が良好であり、かつ、にじみの少ない高印字品質を確保し、しかも、顔料の自然沈降を最小限に抑えた「顔料分散液の製造方法、その方法により得られた顔料分散液、その顔料分散液を用いたインクジェット記録用インク、並びに、そのインクを用いた記録方法および記録物」を提供することである。

また、本発明は、万年筆、ボールペン、フェルトペン等の筆記具のインク液、もしくは、エアブラシ等に使用する塗料や産業コーティング液などの、様々な用途に用いることができる「顔料分散液の製造方法、その方法により得られた顔料分散液及びその顔料分散液を用いた顔料インク」を提供することである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、表面処理顔料を使用した顔料分散液の製造において、インクジェットプリンタ用インクに求められる前述の印字特性、保存安定性及び沈降特性を満足する条件を研究している過程で、表面処理を行った自己分散型顔料を水系媒体に分散する工程で、適切な湿潤剤を予め添加し、その混合状態で分散処理を実施することが重要であることを見出した。

また、上記結果を踏まえて、更なる保存安定性と沈降特性を示し、かつ、これを用いたインクの光沢メディア上での光沢性・定着性を満足する条件を鋭意研究した結果、前述の分散処理時あるいは分散処理後に、分散性及び／又は定着性を付与する特定の樹脂を添加することが極めて重要であることを見出した。

本発明は、こうした知見に基づくものである。

【0013】

即ち、本発明に係る顔料分散液の製造方法は、「少なくとも1つの親水性の分散性付与基を、直接及び／又は多価の基を介して、顔料表面に導入する表面処理顔料の表面処理工程と、前記表面処理工程で得られた表面処理顔料を水系媒体中に分散する分散工程とからなる顔料分散液の製造方法であって、前記分散工程が、少なくとも、前記表面処理顔料、湿潤剤、及び、水との混合液状態で分散処理する工程であり、かつ、分散性及び／又は定着性を付与する樹脂が、前記分散工

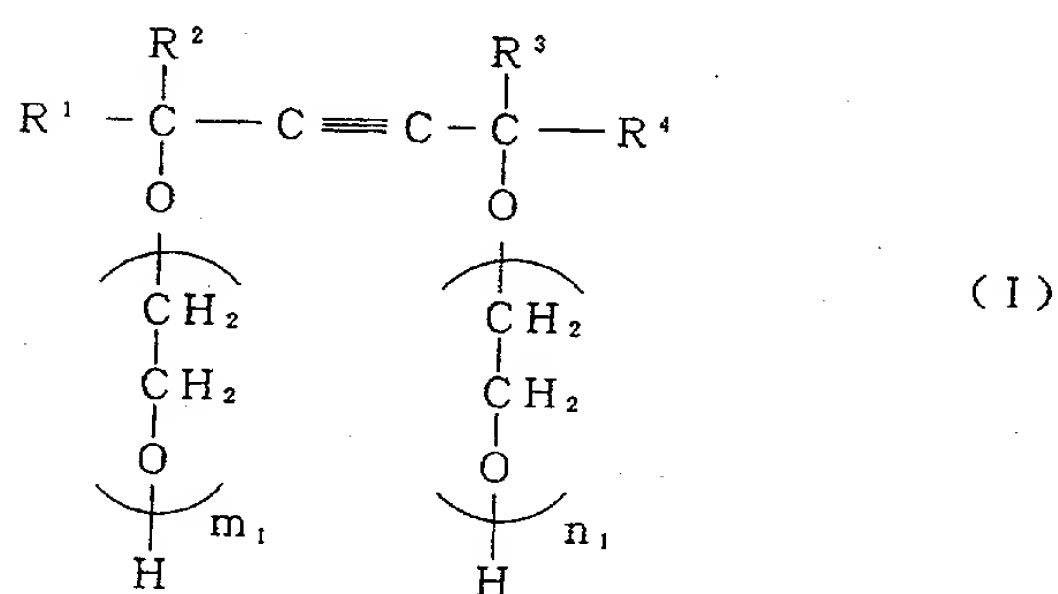
程時及び／又は分散工程後に添加される」ことを特徴とする(請求項1)。

【0014】

- そして、本発明に係る顔料分散液の製造方法の好ましい態様としては、
- ・前記分散工程における混合液の20℃における表面張力が、40mN/m以下であること(請求項2)、
 - ・前記分散工程における混合液中の顔料濃度が、重量換算で50重量%以下であること(請求項3)、
 - ・前記分散工程における湿潤剤が、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類、グリコールエーテル類、アルキレングリコール類からなる群から選ばれた一つあるいは二つ以上の物質であること(請求項4)、
 - ・前記分散工程において、湿潤剤として添加するアセチレングリコール類及び／又はアセチレンアルコール類の総量が、重量換算で顔料の50分の1以上で、かつ2倍以下の範囲であること(請求項5)、
 - ・前記アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類が、下記式(I)、下記式(II)で表される化合物であること(請求項6)、
- を特徴とする。

【0015】

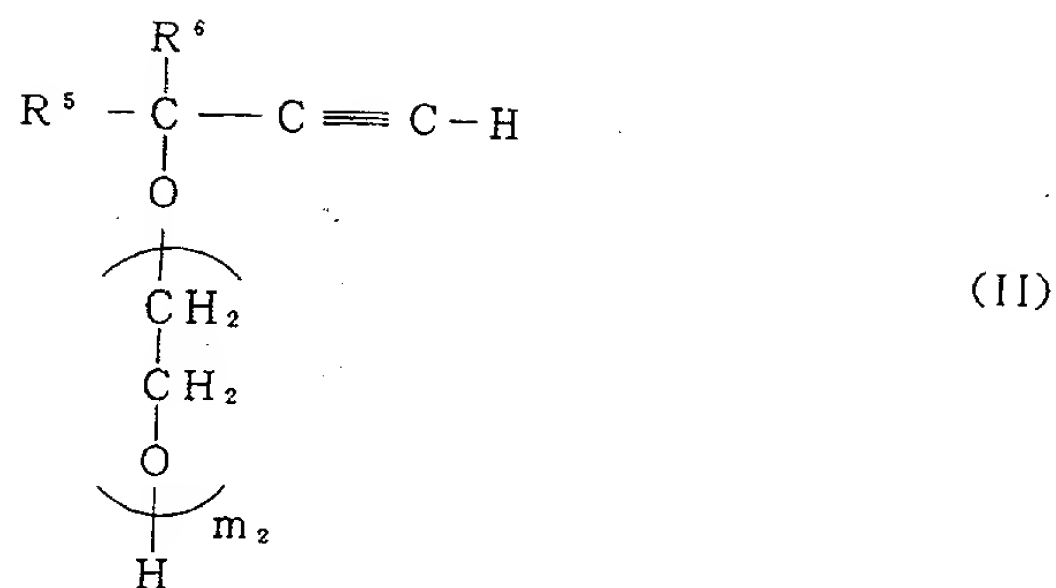
【化4】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 $m_1 + n_1$ は0から30である。)

【0016】

【化5】



(式中、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 m_2 は0から30である。)

【0017】

また、本発明に係る顔料分散液の製造方法の好ましい態様としては、
 ・前記表面処理工程において、顔料表面に導入される親水性の分散性付与基が、下記式で表される官能基あるいはその塩からなる群から選ばれた一つあるいは二つ以上であること(請求項7)、

$-OM$, $-COOM$, $-CO-$, $-SO_3M$, $-SO_2M$, $-SO_2NH_2$,
 $-RSO_2M$, $-PO_3HM$, $-PO_3M_2$, $-SO_2NHCOR$, $-NH_3$,
 $-NR_3$

(但し、式中のMは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウムあるいは有機アンモニウムを表す。また、Rは、炭素原子数1~12のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基あるいは置換基を有していてもよいナフチル基を表す。)

・前記表面処理工程において、顔料表面に導入される親水性の分散性付与基が、硫黄含有分散性付与基であること(請求項8)、
 を特徴とする。

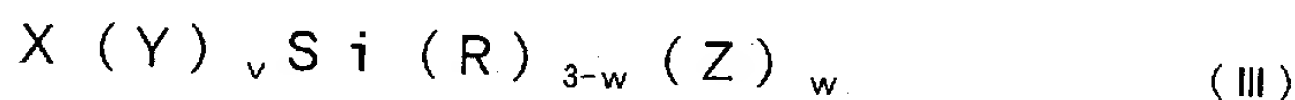
【0018】

さらに、本発明に係る顔料分散液の製造方法の好ましい態様としては、
 ・前記樹脂の添加量が、重量換算で顔料の10分の1以上で、かつ3倍以下の範囲であること(請求項9)、

- ・前記樹脂が、アルカリ可溶性樹脂、及び／又は、下記式(III)で表されるシリコンマクロマー及びアクリルアミドあるいはメタクリルアミド系モノマー(但し塩生成基を有するものは除く)からなる群から選ばれる一種あるいは二種以上と、塩生成基を有する重合性不飽和単量体と、これら単量体と共重合可能な単量体をラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得られるビニルポリマーであること(請求項10)、
- を特徴とする。

【0019】

【化6】



(式中、Xは重合可能な不飽和基を、Yは二価の結合基を示す。Rは水素原子、低級アルキル基、アリール基あるいはアルコキシ基を示し、複数個のRは同一でも異なってもよい。Zは少なくとも約500の数平均分子量を有する一価シロキサンポリマー部分を示す。vは0あるいは1を、wは1～3の整数を示す。)

【0020】

- また、本発明に係る顔料分散液の製造方法の好ましい態様としては、
- ・前記樹脂のガラス転移温度が50℃以上であること(請求項11)、
 - ・前記樹脂の重量平均分子量が1,600～50,000の範囲であること(請求項12)、
 - ・前記樹脂の酸価が10～250の範囲であること(請求項13)、
 - ・前記樹脂のうち、アルカリ可溶性樹脂がスチレン-アクリル酸共重合体であること(請求項14)、
 - ・前記製造方法により製造された顔料分散液の液性成分中に含有される多価金属イオンの総量が、600ppm以下であること(請求項15)、
 - ・前記製造方法により製造された顔料分散液の液性成分中に含有されるSi, Ca, Mg, Fe, Cr, Niの各イオン量が、いずれも100ppm以下であること(請求項16)、

を特徴とする。

【0021】

- さらに、本発明に係る顔料分散液の製造方法の好ましい態様としては、
- ・前記表面処理工程において、親水性の分散性付与基を導入する顔料が、カーボンブラック顔料及び／又は有機顔料であること(請求項17)、
 - ・前記表面処理工程において、親水性の分散性付与基を導入する顔料が、C. I. ピグメントイエロー, C. I. ピグメントレッド, C. I. ピグメントバイオレット, C. I. ピグメントブルー, C. I. ピグメントオレンジ, C. I. ピグメントグリーン, C. I. ピグメントブラウンからなる群から選ばれる一つあるいは二つ以上の顔料であること(請求項18)、
 - ・前記表面処理工程において、親水性の分散性付与基を導入する顔料が、フタロシアニン顔料, キナクリドン顔料, 縮合アゾ顔料, イソインドリノン顔料, キノフタロン顔料, アントラキノロン顔料, ベンズイミダゾロン顔料, ペリレン顔料からなる群から選ばれる一つあるいは二つ以上の顔料であること(請求項19)、
 - ・前記表面処理工程において、高分子物質を、直接及び／又は多価の基を介して、顔料表面に導入すること(請求項20)、

を特徴とする。

【0022】

一方、本発明に係る顔料分散液は、前記製造方法により製造されたことを特徴とし(請求項21)、少なくとも、表面処理顔料と、浸透剤と、分散性及び／又は定着性を付与する樹脂とを含むことを特徴とする。

また、本発明に係るインクジェット記録用インクは、少なくとも前記顔料分散液を含有することを特徴とする(請求項22)。

【0023】

また、本発明に係るインクジェット記録方法は、前記インクにエネルギーを与えて記録ヘッドから吐出させ、記録媒体に付着させる工程を有することを特徴とする(請求項23)。

そして、本発明に係るインクジェット記録方法の好ましい態様としては、

- ・前記エネルギーが力学的エネルギーであること(請求項24)、
 - ・前記エネルギーが熱エネルギーであること(請求項25)、
- を特徴とする。

【0024】

また、本発明に係る記録物は、前記インクジェット記録方法により記録されたことを特徴とする(請求項26)。

【0025】

なお、本明細書において、「自己分散型顔料」とは、“顔料粒子単独で溶媒に分散可能である顔料”を意味し、樹脂等の分散剤を顔料粒子表面に吸着させて、その分散剤のみの効果で分散している「分散剤型顔料」ではなく、顔料粒子表面に親水性の分散性付与基を化学的に結合させて、水への分散を可能にした“自己分散型の表面処理顔料(本明細書では単に「表面処理顔料」ということがある)”を指す。(また、本明細書の以下に記載の「顔料粒子」とは、基本的に“顔料二次粒子”を指す。)

【0026】

本発明において、上記のような自己分散型の表面処理顔料をインクの着色剤として使用することによって、従来の分散剤型顔料ではその分散安定性を阻害するため使用が制限されていた“浸透剤種及びその添加量”を必要なだけ添加することができる。

したがって、記録媒体への浸透性を速めた速乾性のインクとすることができるため、にじみの少ない印字画像が実現できる。また、分散剤を添加しなくなった分だけ着色剤である顔料の含有量を増すことができ、更に、同じ顔料濃度であっても、従来の分散剤型顔料インクと比較して、高い印字濃度を得ることができるため、発色性を高めた高画質化にも対応しやすい。

【0027】

本明細書において、「湿潤剤」とは、表面処理工程で得られた表面処理顔料、表面処理顔料のスラリーまたはウェットケーキ等を、水性媒体(特にイオン交換水や蒸留水)中で、分散処理をして分散液とする際に添加するものであって、顔料粒子が水性媒体になじみ易く(湿潤し易く)する効果を有し、かつ、水性媒体中

の顔料粒子同士や顔料と分散メディアとの接触抵抗を大きくして、分散効率を上げる効果を有するものである。結果として、分散処理工程における装置のせん断条件を緩やかにでき(装置から顔料分散液に与えるせん断力を低くでき)、また、分散処理に要する時間を短縮することが可能となる。

【0028】

また、本明細書において、インクの「液性成分」とは、インク中の顔料粒子などの固形部分と、それらの固形部分を分散して保持する液状部分とに分けた場合の液状部分を意味する。従って、その「液性成分」には、インクを調製する際にベヒクル(インク自体の液状部分)中に混入する不純物も含まれている。

また、例えば、インクを遠心処理して上澄み成分と沈澱成分とに分離し、その上澄み成分を公知の任意の方法で測定することによって、前記「液性成分」中に含まれる Si, Ca, Mg, Fe, Cr, Ni 等の多価金属イオンの各イオン量を測定することができる。多価金属イオンとは2価以上の金属イオンを指す。

【0029】

【発明の実施の形態】

顔料

本発明における顔料分散液及び顔料インクに用いることのできる顔料として、以下の顔料を例示することができる。

ブラック用の無機顔料としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック若しくはチャンネルブラック等のカーボンブラック(C. 1. ピグメントブラック7)類を挙げることができる。

【0030】

また、主にイエロー用として用いることのできる顔料としては、C. 1. ピグメントイエロー1(ハンザイエローG), 2, 3(ハンザイエロー10G), 4, 5(ハンザイエロー5G), 6, 7, 10, 11, 12(ジスアゾイエローAAA), 13, 14, 16, 17, 24(フラバントロンイエロー), 55(ジスアゾイエローAAPT), 61, 61:1, 65, 73, 74(ファストイエロー5GX), 75, 81, 83(ジスアゾイエローHR), 93(縮合アゾイエロー3G), 94(縮合アゾイエロー6G), 95(縮合アゾイエローGR), 97(ファストイエ

ローFGL), 98, 99(アントラキノ), 100, 108(アントラピリミジンイエロー), 109(イソインドリノンイエロー2GLT), 110(イソインドリノンイエロー3RLT), 113, 117, 120(ベンズイミダゾロンイエローH2G), 123(アントラキノイエロー), 124, 128(縮合アゾイエロー8G), 129, 133, 138(キノフタロンイエロー), 139(イソインドリノンイエロー), 147, 151(ベンズイミダゾロンイエローH4G), 153(ニッケルニトロソイエロー), 154(ベンズイミダゾロンイエローH3G), 155, 156(ベンズイミダゾロンイエローHLR), 167, 168, 172, 173(イソインドリノンイエロー6GL), 180(ベンズイミダゾロンイエロー)などを挙げるができる。

【0031】

更に、マゼンタ用の顔料としては、C. 1. ピグメントレッド1(パラレッド), 2, 3(トルイジンレッド), 4, 5(1TR Red), 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38(ピラゾロンレッドB), 40, 41, 42, 88(チオインジゴボルドー), 112(ナフトールレッドFGR), 114(ブリリアントカーミンBS), 122(ジメチルキナクリドン), 123(ペリレンバーミリオン), 144, 146, 149(ペリレンスカーレッド), 150, 166, 168(アントアントロンオレンジ), 170(ナフトールレッドF3RK), 171(ベンズイミダゾロンマルーンHFM), 175(ベンズイミダゾロンレッドHFT), 176(ベンズイミダゾロンカーミンHF3C), 177, 178(ペリレンレッド), 179(ペリレンマルーン), 185(ベンズイミダゾロンカーミンHF4C), 187, 188, 189(ペリレンレッド), 190(ペリレンレッド), 194(ペリノンレッド), 202(キナクリドンマゼンタ), 209(ジクロロキナクリドンレッド), 214(縮合アゾレッド), 216, 219, 220(縮合アゾ), 224(ペリレンレッド), 242(縮合アゾスカーレット), 245(ナフトールレッド)、あるいは、C. I. ピグメントバイオレット19(キナクリドン), 23(ジオキサジンバイオレット), 31, 32, 33, 36, 38, 43, 50などを挙げるができる。

【0032】

更にまた、シアン用の顔料としては、C. 1. ピグメントブルー15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 (以上いずれもフタロシアニンブルー), 16 (無金属フタロシアニンブルー), 17:1, 18 (アルカリブルートナー), 19, 21, 22, 25, 56, 60 (スレンブルー), 64 (ジクロロインダントロンブルー), 65 (ビオラントロン), 66 (インジゴ)等を挙げることができる。

【0033】

また、ブラック用の有機顔料としては、アニリンブラック (C. 1. ピグメントブラック1) 等の黒色有機顔料を用いることができる。

更にまた、イエロー、シアン、あるいは、マゼンタ以外の有機顔料として、

C. I. ピグメントオレンジ1, 2, 5, 7, 13, 14, 15, 16 (バルカンオレンジ), 24, 31 (縮合アゾオレンジ4R), 34, 36 (ベンズイミダゾロンオレンジHL), 38, 40 (ピラントロンオレンジ), 42 (イソインドリノンオレンジRLT), 43, 51, 60 (ベンズイミダゾロン系不溶性モノアゾ顔料), 62 (ベンズイミダゾロン系不溶性モノアゾ顔料), 63;

C. I. ピグメントグリーン7 (フタロシアニングリーン), 10 (グリーンゴールド), 36 (塩臭素化フタロシアニングリーン), 37, 47 (ビオラントロングリーン);

C. I. ピグメントブラウン1, 2, 3, 5, 23 (縮合アゾブラウン5R), 25 (ベンズイミダゾロンブラウンHFR), 26 (ペリレンボルドー), 32 (ベンズイミダゾロンブラウンHFL)等を挙げることができる。

【0034】

本発明で用いる顔料分散液、及びこれを用いたインクにおいては、前記の顔料を1種であるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0035】

表面処理顔料 (自己分散型顔料)

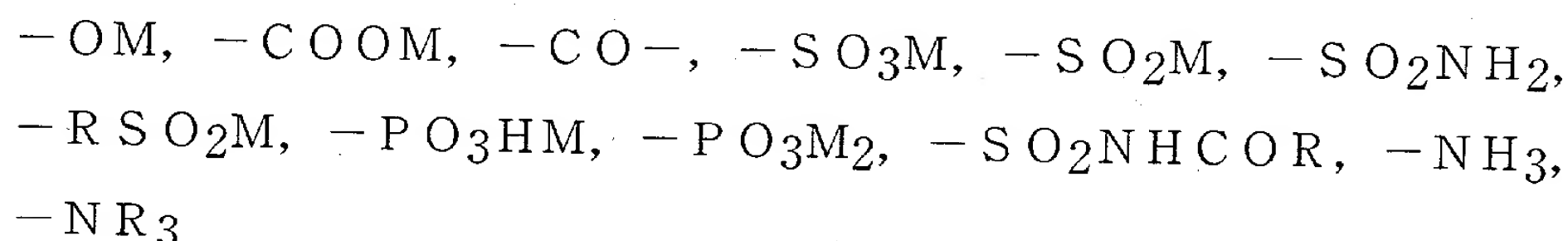
本発明に係る顔料分散液の製造方法による表面処理顔料は、親水性の分散性付与基として、官能基あるいはその塩を顔料粒子の表面に、直接あるいは多価の基

を介して、導入(化学結合)されることによって、分散剤なしに水に分散可能なものとされたものであることを特徴とする。

本発明においては、一つの顔料粒子に導入される官能基は、単一でも複数種であってもよい。導入される官能基の種類およびその程度は、インク中での分散安定性、色濃度およびインクジェットヘッド前面での乾燥性等を考慮しながら適宜決定されてよい。

【0036】

親水性の分散性付与基として導入される官能基としては、下記式で表される官能基あるいはその塩からなる群から選ばれた一つあるいは二つ以上の官能基を挙げることができる。



(但し、式中のMは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウムあるいは有機アンモニウムを表し、Rは、炭素原子数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、あるいは、置換基を有していてもよいナフチル基を表す。)

【0037】

親水性の分散性付与基が多価の基を介して顔料に導入する場合、分散性付与基が結合する多価の基としては、炭素原子数が1～12のアルキレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、あるいは、置換基を有していてもよいナフチレン基等を挙げることができる。

【0038】

親水性の分散性付与基である上記官能基あるいはその塩を、顔料粒子の表面に直接あるいは多価の基を介して、導入させる表面処理手段としては、種々の公知の表面処理手段を適用することができる。

例えば、(a)市販の酸化カーボンプラックにオゾンや次亜塩素酸ソーダ溶液を作用し、カーボンプラックを更に酸化処理して、その表面をより親水化処理する手段(例えば、特開平7-258578号公報、特開平8-3498号公報、特

開平10-120958号公報, 特開平10-195331号公報, 特開平10-237349号公報)、(b)カーボンブラックを3-アミノ-N-アルキル置換ピリジウムブロマイドで処理する手段(例えば、特開平10-195360号公報, 特開平10-330665号公報)、(c)有機顔料が不溶あるいは難溶である溶剤中に有機顔料を分散させ、スルホン化剤により、顔料粒子表面にスルホン基を導入する手段(例えば、特開平8-283596号公報, 特開平10-110110号公報, 特開平10-110111号公報)、(d)三酸化硫黄と錯体を形成する塩基性溶剤中に有機顔料を分散させ、三酸化硫黄を添加することにより有機顔料の表面を処理し、スルホン基あるいはスルホンアミノ基を導入する手段(例えば、特開平10-110114号公報)、(e)アゾカップリング反応によりカーボンブラックに結合させたフェニレン基を介することで、水可溶化官能基とポリマーを顔料表面に導入する手段(例えば、特開2000-53902号公報)等が挙げられる。

しかし、本発明で用いられる表面処理顔料のための作製手段は、上記(a)~(e)の手段に限定されるものではない。

【0039】

また、本発明において、親水性の分散性付与基として用いられる硫黄含有分散性付与基としては、硫黄原子を含有し、しかも、水中分散性を付与する官能基であれば特に限定されず、具体的には、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)を挙げることができる。

上記に示すような表面処理顔料に導入される親水性の分散性付与基は、少なくとも粒子表面上に存在すればよく、粒子内部に含まれていてもよい。

【0040】

また、本発明の顔料分散液の製造方法による表面処理顔料は、高分子物質を顔料粒子の表面に、直接あるいは多価の基を介して、導入(化学結合)することができる。高分子物質の顔料表面への導入は、多価の基を介することにより、比較的容易に可能となる。この反応は、アシル化反応あるいはエステル基の求核置換反応等によって実現される。

このような高分子物質の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロ

ピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、及び、これらの同属体（アルキル基の炭素数が1～10のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールやポリテトラメチレングリコールのモノアルキルエーテル類またはモノアリールエーテル類、メトキシポリエチレングリコールのアミン類、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルのコポリマー等）を挙げることができる。これらの高分子物質は、少なくとも一つのアミン基、あるいは、ヒドロキシ基を末端に有することが望ましい。

【0041】

上記に示す高分子物質を顔料表面に導入した顔料分散液、及び、それを含有するインクを使用した場合、後述する分散性及び／又は定着性を付与する樹脂の吸着性が更に増すため、更なる沈降特性の向上、印字時の記録媒体への定着性の向上等の効果を得ることができる。

【0042】

湿潤剤

次に、本発明に係る顔料分散液の製造方法で使用する湿潤剤について説明する。本発明において使用する湿潤剤は、表面処理顔料の水性媒体中での分散工程において添加することにより、顔料の分散効率を向上させることができる。

湿潤剤は、表面処理顔料の水性媒体（イオン交換水あるいは蒸留水等）中への分散時に添加することで、顔料粒子が水性媒体になじみ易く（湿潤し易く）する効果を有し、かつ、水性媒体中の顔料粒子同士の接触抵抗を大きくして分散効率を上げる効果を有するものである。結果として、分散処理工程における装置のせん断条件を緩やかにでき（装置から顔料分散液に与えるせん断力を低くでき）、また、分散処理に要する時間を短縮すること及び分散液中の多価金属イオン等のコンタミ成分を低減することができる。

【0043】

湿潤剤として使用できるものは、上記のような分散効率を上げる効果を有するものであれば、特に限定されることなく使用することができるが、特に好適なものとしては、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類、グリコールエーテル類、アルキレングリコール類等を挙げることができる。その他、低級アル

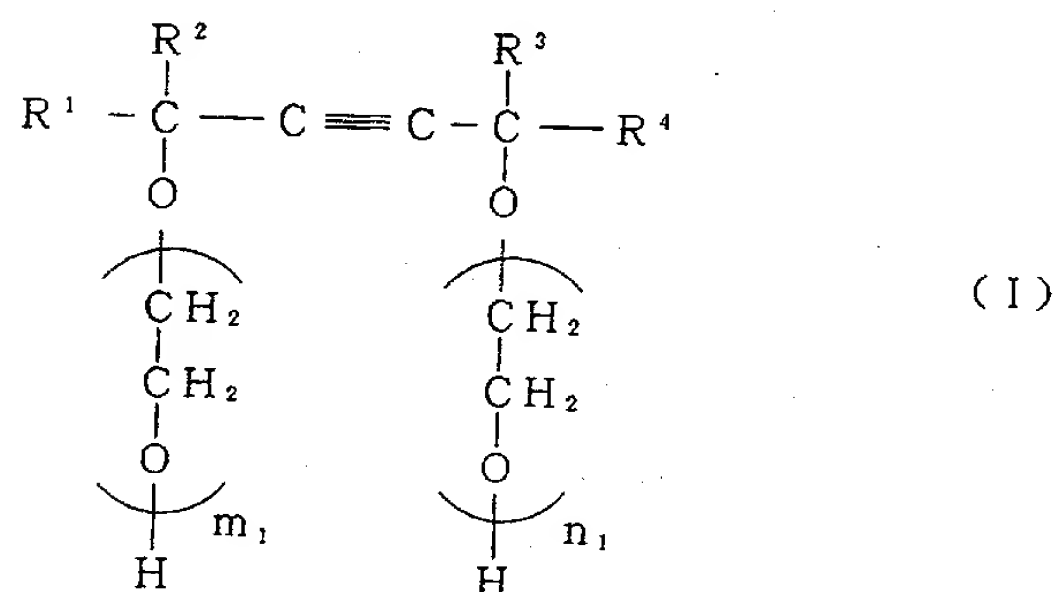
コールやノニオン性界面活性剤が使用でき、更に、その他のアルコール類、水溶性有機溶剤や、アニオン性、カチオン性、両性の各界面活性剤、糖類等を単独もしくは2種以上併用して、使用することができる。

【0044】

湿潤剤として使用できるアセチレングリコール類、アセチレンアルコール類の具体例としては、下記式(I)、下記式(II)で表される化合物を挙げることができる。

【0045】

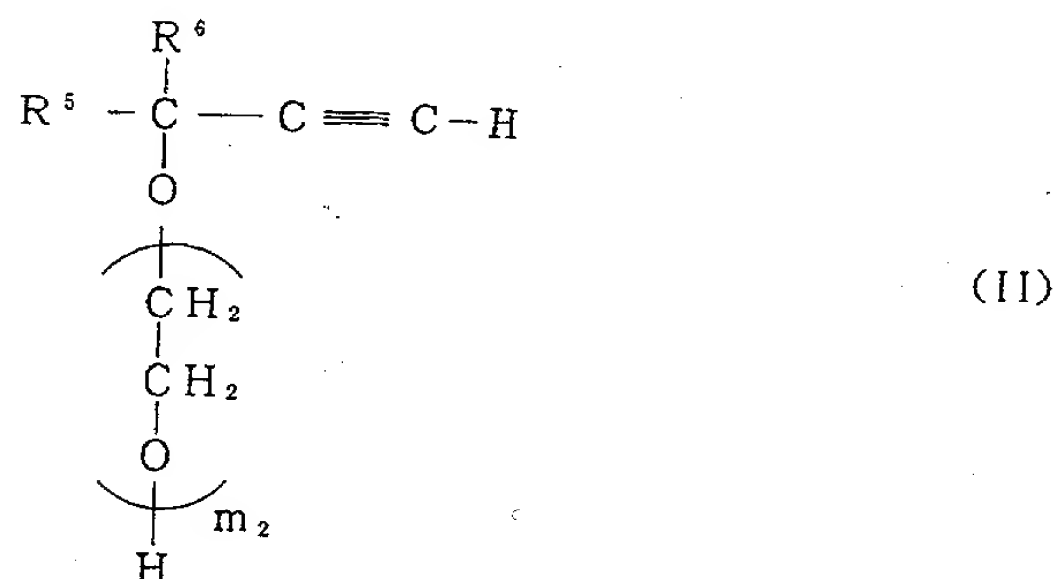
【化7】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 $m_1 + n_1$ は0から30である。)

【0046】

【化8】



(式中、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 m_2 は0から30である。)

【0047】

具体的な製品名としては、例えば、サーフィノールTG, サーフィノール104, サーフィノール420, サーフィノール440, サーフィノール465, サーフィノール485, サーフィノール61, サーフィノール82 (以上いずれもエアプロダクツ社製)、もしくは、アセチノールEH, アセチノールEL, アセチノールEO (以上いずれも川研ファインケミカル社製) 等を挙げることができる。

【0048】

また、アセチレングリコール類及び／又はアセチレンアルコール類の分散工程における添加量(総量)は、顔料に対して、重量換算で50分の1以上で、かつ、2倍以下の範囲であることが好ましい。

添加量が50分の1未満では、十分な分散処理効果が得られなくなる場合がある。一方、大量(例えば顔料の数倍以上)に添加すると、この顔料分散液を用いて所望の顔料濃度に調製したインクは、表面張力が必要以上に低下してしまい、インクジェットヘッド近傍において濡れ広がることがあるため、安定した吐出特性が確保し難くなる。

【0049】

この顔料分散液を用いたインク中への湿潤剤の混入量を最小限に抑えたい場合や、インクの浸透性を抑えたい場合は、湿潤剤として分子量の小さいアセチレンアルコール類を使用すると良い。例えば、湿潤剤として上記サーフィノール61を使用した場合、分散工程の後、分散液を加熱することで揮発させ、残存量を最小限に抑えることができる。

【0050】

湿潤剤として好適に使用できるグリコールエーテル類としては、ジエチレングリコールモノ(炭素数4～8のアルキル)エーテル, トリエチレングリコールモノ(炭素数4～8のアルキル)エーテル, プロピレングリコールモノ(炭素数3～6のアルキル)エーテル、及び、プロピレングリコールモノ(炭素数3～6のアルキル)エーテル等を挙げることができる。具体例としては、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル, トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル, プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、及び、ジプロピレングリコ-

ルモノー n −ブチルエーテルを挙げることができる。

その他に使用できるグリコールエーテル類の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノー n −プロピルエーテル、エチレングリコールモノー i so−プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノー i so−プロピルエーテル、エチレングリコールモノー n −ブチルエーテル、エチレングリコールモノー t −ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノー t −ブチルエーテル、1−メチル−1−メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノー t −ブチルエーテル、プロピレングリコールモノー n −プロピルエーテル、プロピレングリコールモノー i so−プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノー n −プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノー i so−プロピルエーテル等を挙げることができる。

【0051】

湿潤剤として使用できるアルキレングリコール類としては、1,2−(炭素数4〜10のアルキル)ジオール、1,3−(炭素数4〜10のアルキル)ジオール、1,5−(炭素数4〜10のアルキル)ジオール、1,6−(炭素数4〜10のアルキル)ジオールを挙げることができる。具体例としては、1,2−ペンタンジオール、1,2−ヘキサジオール、1,3−ブタンジオール、1,5−ペンタンジオール、1,6−ヘキサジオール等を挙げることができる。

【0052】

前記のグリコールエーテル類及び／又はアルキレングリコール類は、湿潤剤としての効果を有する他、溶解助剤としての特性も備える。すなわち、前述のアセチレングリコール類のうち、単独では水への溶解性が低い化合物を使用する場合、グリコールエーテル類を併用して添加することで、アセチレングリコール類の溶解性を高め、その添加量を増やすことができる。

更にまた、前記のグリコールエーテル類及び／又はアルキレングリコール類は、少なからず殺菌・防菌作用を有するため、分散液中及びインク中に混入していると、微生物や菌類等の発生を抑えることができる。従って、分散工程の湿潤剤として、一定以上(重量換算で数%以上)添加することで、殺菌剤や防腐剤等を新たに添加することなく、これら微生物の発生を抑えることができる。

【0053】

その他の湿潤剤の具体例は、例えば、低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、t-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコールを挙げることができる。

【0054】

また、ノニオン性界面活性剤としては、フッ素系共重合物、シリコン系共重合物、アクリル酸共重合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン化合物の脂肪酸エステル型、ポリエチレンオキサイド縮合型ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミンオキサイド等を挙げることができる。

【0055】

更に、他の湿潤剤の具体例について説明すると、水溶性有機溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレ

ングリコール, テトラエチレングリコール, ポリエチレングリコール, ジプロピレングリコール, ポリプロピレングリコール, ヘキシレングリコール, チオジグリコール, グリセリン, 1,2,6-ヘキサントリオール等を挙げることができる。アルコール類としては、1-ヘキサノール, 2-メチル-1-ペンタノール, 4-メチル-2-ペンタノール, 2-エチル-1-ブタノール, 1-ヘプタノール, 2-ヘプタノール, 3-ヘプタノール, 1-オクタノール, 2-オクタノール, 2-エチル-1-ヘキサノール, 1-ノナノール, 3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール, 1-デカノール等を挙げることができる。

【0056】

アニオン性界面活性剤としては、高級脂肪酸塩, 高級アルキルジカルボン酸塩, 高級アルコール硫酸エステル塩, 高級アルキルスルホン酸塩, アルキルベンゼンスルホン酸塩, アルキルナフタレンスルホン酸塩, ナフタレンスルホン酸の塩 (Na、K、Li、Ca), ホルマリン重縮合物, 高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物, ジアルキルスルホコハク酸エステル塩, アルキルスルホコハク酸塩, ナフテン酸塩等, アルキルエーテルカルボン酸塩, アシル化ペプチド, α -オレフィンスルホン酸塩, N-アシルメチルタウリン, アルキルエーテル硫酸塩, 第二級高級アルコールエトキシサルフェート, ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム塩, ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム塩, モノグリサルフェート, アルキルエーテル燐酸エステル塩, アルキル燐酸エステル塩等を挙げることができる。

【0057】

カチオン性界面活性剤としては、脂肪族アミン塩, 第4アンモニウム塩, スルホニウム塩, ホスフォニウム塩等を挙げることができる。両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン型, アミノカルボン酸塩, レシチン等を挙げることができる。糖類としては、グルコース, マンノース, フルクトース, リボース, キシロース, アラビノース, ラクトース, ガラクトース, マルチトール, ソルビトール, グルコノラクトン, マルトース等を挙げることができる。

以上、本発明で使用可能な湿潤剤の具体例を挙げたが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0058】

分散性及び／又は定着性を付与する樹脂

本発明の顔料分散液の製造方法において、上述した表面処理顔料、湿潤剤の他に、“分散性及び／又は定着性を付与する樹脂”を使用することを特徴とする。

分散性及び／又は定着性を付与する樹脂としては、その効果を示すものであれば特に限定されない。分散性のみ、あるいは、定着性のみを付与する樹脂をそれぞれ別個に添加することもできるが、表面処理顔料表面に対して、表面処理顔料の分散性を阻害せずに、吸着するものが好ましい。

【0059】

本発明において、上記“分散性及び／又は定着性を付与する樹脂”を使用することによって、分散性を付与する樹脂の場合は、顔料分散液の保存安定性(特に沈降特性)を更に向上でき、また、定着性を付与する樹脂を用いた場合には、この顔料分散液を用いたインクの定着性・光沢性を向上させることができる。

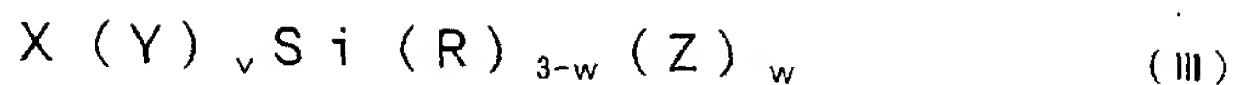
このうち、分散性と定着性を同時に付与する樹脂を用いると、顔料分散液及びこれを用いたインクの更なる保存安定性向上と、印字画像の印字品質(特に定着性及び光沢性)向上とを同時に満足することができるため、更に好ましい。このような樹脂を用いることにより、あえてインク化時にそれぞれ別個の特性を示す樹脂を添加する必要がないため、後述するインク添加剤量の制限が少なくなり、インクジェットヘッドで安定的に吐出できるインク組成に調製することができ、特に、好適なインク粘度に容易に調製することができる。

【0060】

本発明に係る顔料分散液の製造方法に用いられる前記樹脂としては、具体的には、アルカリ可溶性樹脂、及び／又は、下記式(III)で表されるシリコンマクロマー及びアクリルアミドあるいはメタクリルアミド系モノマー(但し塩生成基を有するものは除く)からなる群から選ばれる一種あるいは二種以上と、塩生成基を有する重合性不飽和単量体と、これら単量体と共重合可能な単量体をラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得られるビニルポリマーである、ことが好ましい。

【0061】

【化9】



(式中、Xは重合可能な不飽和基を、Yは二価の結合基を示す。Rは水素原子、低級アルキル基、アリール基あるいはアルコキシ基を示し、複数のRは同一でも異なってもよい。Zは少なくとも約500の数平均分子量を有する一価シロキサンポリマー部分を示す。vは0あるいは1を、wは1～3の整数を示す。)

【0062】

また、前記樹脂のガラス転移温度(以下“T_g”と略記する)が、50℃以上であることが好ましい。T_gを50℃以上とすることにより、実用温度環境下(概ね50℃未満)において、印字画像の定着性が良好となる。T_gが50℃未満であると、実用温度環境下における画像の定着性が弱まる傾向があり、所望の定着性を示さない場合がある。

【0063】

また、前記樹脂の重量平均分子量(以下“M_w”と略記する)が、1,600～50,000の範囲のものが好ましい。この範囲であれば、印字画像に十分な定着性・光沢性を付与することができ、また、インク粘度をインクジェットヘッドから安定して吐出できる範囲に調製しやすい。

【0064】

また、前記樹脂の酸価(以下“AV”と略記する)が、10～250であることが好ましい。この範囲であれば、顔料分散液及びこれを用いたインク中への溶解性あるいは分散性が良好であり、かつ印字画像の耐水性が良好に保持される。

【0065】

更に、上記の樹脂のうち、アルカリ可溶性樹脂の分子構造としては、アクリル酸とスチレン、アクリル酸エステルとメタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸エステル、スチレンとマレイン酸等の共重合体が挙げられる。

このうち、分子構造がスチレン-アクリル酸共重合体のものは、表面処理顔料表面に対する吸着性が良好であり、分散性を更に向上させる特性を有しているた

め、特に好ましい。また、前述した湿潤剤に対しての溶解性も良好であるため、顔料分散液及びこれを用いたインクを長期的に保存しても、樹脂由来の異物等の発生がないため、好ましい。更に、これを用いたインクで印字した画像に十分な定着性や光沢性が付与できるので、好ましい。

【0066】

本発明に係る顔料分散液の製造方法に用いられる樹脂としては、アルカリ可溶性樹脂のうち、前述した好ましい“T_g, M_w, A_V, 分子構造”を有するものとしては、市販品を用いることができる。それらを挙げると、例えば、

ジョンクリル 68 (T_g: 70°C, M_w: 10,000, A_V: 195)、

ジョンクリル 679 (T_g: 85°C, M_w: 7,000, A_V: 200)、

ジョンクリル 680 (T_g: 60°C, M_w: 3,900, A_V: 215)、

ジョンクリル 682 (T_g: 57°C, M_w: 1,600, A_V: 235)、

ジョンクリル 550 (T_g: 75°C, M_w: 7,500, A_V: 200)、

ジョンクリル 555 (T_g: 75°C, M_w: 5,000, A_V: 200)、

ジョンクリル 586 (T_g: 63°C, M_w: 3,100, A_V: 105)、

ジョンクリル 683 (T_g: 63°C, M_w: 7,300, A_V: 150)、

ジョンクリル B-36 (T_g: 65°C, M_w: 6,800, A_V: 250)、

(以上、いずれもジョンソンポリマー株式会社製) 等が挙げられる。

【0067】

本発明に係る顔料分散液の製造方法に用いられる、分散性及び／又は定着性を付与する樹脂としては、上記のアルカリ可溶性樹脂の他に、前記した式(III)で表されるシリコンマクロマー及びアクリルアミドあるいはメタクリルアミド系モノマー(但し塩生成基を有するものは除く)からなる群から選ばれる一種あるいは二種以上と、塩生成基を有する重合性不飽和単量体と、これら単量体と共重合可能な単量体をラジカル重合開始剤の存在下に共重合させて得られるビニルポリマーを用いることができる。

【0068】

上記のような特定のビニルポリマーとしては、前記式(III)で表されるシリコンマクロマーにおいて、“X”は、重合可能な不飽和基を示すが、具体的には、

$\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 等の基が挙げられる。“Y”は、二価の結合基を示すが、具体的には、 $-\text{COO}-$, $-\text{COOC}_b\text{H}_{2b}-$ (ここでbは1~5の数を示す)、フェニレン基等が挙げられるが、 $-\text{COOC}_3\text{H}_6-$ が好ましい。

また、“R”は、水素原子、メチル基、エチル基等の低級アルキル基、フェニル基等のアリール基、メトキシ基等のアルコキシ基を示すが、メチル基が好ましい。“Z”は、少なくとも約500の数平均分子量を有する一価シロキサンポリマー部分を示すが、好ましくは、数平均分子量800~5,000の一価のジメチルシロキサンポリマーである。“v”は、0あるいは1であるが、好ましくは1である。“w”は、1~3の整数であるが、好ましくは1である。このようなシリコンマクロマーとしては、特にシリコンマクロマーFM-0711(商品名、チッソ株式会社製)が好ましい。

【0069】

また、塩生成基を有さないアクリルアミド系モノマーあるいはメタアクリルアミド系モノマーとしては、アクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド(ダイアセトンアクリルアミド)、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジイソプロピルアクリルアミド、N,N-ジブチルアクリルアミド、N,N-ジフェニルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-t-ヘキシルアクリルアミド、N-t-オクチルアクリルアミド、N-(1-メチルウンデシル)アクリルアミド、N-イソボルニルアクリルアミド、N-ノルボルニルアクリルアミド、N-アダマンチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-(4-メチルフェニル)メチルアクリルアミド、N-ジフェニルアクリルアミド、フタリミドメチルアクリルアミド、アクリルアミドヒドロキシ酢酸、3-アクリルアミド-3-メチルブタン酸、10-アクリルアミド-ウンデシル酸、N-(2,2,2-トリクロロ-1-ヒドロキシ)エチルアクリルアミド、N-(1,1,3,5-テトラメチル)オクチルアクリルアミド、N-(1,5-ジメチル-1-エチル)ヘキシルアクリルアミド、N-iso-プロピルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-(1,1,3-トリメチル)ブチルアクリルアミド等のアクリルアミドモノマー、並びに、メタアクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)メタアクリルアミド、N,N-ジメチル

メタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-ジイソプロピルメタクリルアミド、N,N-ジブチルメタクリルアミド、N,N-ジフェニルメタクリルアミド、N-t-ブチルメタクリルアミド、N-t-ヘキシルメタクリルアミド、N-t-オクチルメタクリルアミド、N-(1-メチルウンデシル)メタクリルアミド、N-イソボルニルメタクリルアミド、N-ノルボルニルメタクリルアミド、N-アダマンチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-(4-メチルフェニル)メチルメタクリルアミド、N-ジフェニルメタクリルアミド、フタリミドメチルメタクリルアミド、N-(2,2,2-トリクロロ-1-ヒドロキシ)エチルメタクリルアミド、N-(1,1,3,5-テトラメチル)オクチルメタクリルアミド、N-(1,5-ジメチル-1-エチル)ヘキシルメタクリルアミド、N-iso-プロピルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-(1,1,3-トリメチル)ブチルメタクリルアミド等のメタクリルアミドモノマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0070】

また、塩生成基を有する重合性不飽和単量体としては、カチオン性の単量体、アニオン性の単量体、不飽和スルホン酸モノマーを挙げることができる。

このうち、カチオン性の単量体としては、不飽和3級アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等が挙げられる。具体的には、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジンの如きモノビニルピリジン類；N,N-ジメチルアミノスチレン、N,N-ジメチルアミノメチルスチレンの如きジアルキルアミノ基を有するスチレン類；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルメタクリレートの如きアクリル酸あるいはメタクリル酸のジアルキルアミノ基を有するエステル類；2-ジメチルアミノエチルビニルエーテルの如きジアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；N-(N,N-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N,N-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N,N-ジ

エチルアミノエチル)アクリルアミド, N,N-(N,N-ジエチルアミノエチル)メタクリルアミド, N-(N,N-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド, N-(N,N-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド, N-(N,N-ジエチルアミノプロピル)アクリルアミド, N-(N,N-ジエチルアミノプロピル)メタクリルアミドの如きジアルキルアミノ基を有するアクリルアミドあるいはメタクリルアミド類、あるいは、これらをハロゲン化アルキル(アルキル基の炭素数1~18、ハロゲンとして塩素, 臭素, ヨウ素)、ハロゲン化ベンジル、例えば、塩化ベンジルあるいは臭化ベンジル、アルキルあるいはアリアルスルホン酸、例えば、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸あるいはトルエンスルホン酸のアルキルエステル(アルキル基の炭素数1~18)、及び、硫酸ジアルキル(アルキル基の炭素数1~4)の如き公知の4級化剤で4級化したもの等が挙げられる。

【0071】

また、アニオン性の単量体としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられる。具体的には、不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等、あるいは、それらの無水物及び塩を挙げることができる。

不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸エステル、ビス-(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステル等及びそれらの塩、その他、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸の硫酸モノエステル及びそれらの塩を挙げることができる。

不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス(メタアクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-(メタ)アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

【0072】

前記した単量体と共重合可能な単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン系モノマー；2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート等のヒドロキシル基含有アクリレート、あるいは、メタクリレート等が挙げられる。

【0073】

本発明に係る顔料分散液の製造方法に用いられる樹脂において、前記ビニルポリマーを製造する際には、前記式(III)で表されるシリコンマクロマー、及び、アクリルアミドあるいはメタクリルアミド系モノマーからなる群から選ばれる1種あるいは2種以上を、全単量体成分に対して1～40重量%、塩生成基を有する重合性不飽和単量体を、全単量体成分に対して3～40重量%、その他の単量体成分を、全単量体成分に対して0～89重量%、の割合で共重合することが好ましい。

【0074】

本発明に係る顔料分散液の製造方法に用いられるビニルポリマーは、前記単量体を、バルク重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により重合させることにより製造されるが、特に、溶液重合法により製造するのが好ましい。

溶液重合法で用いる溶剤としては、極性有機溶剤が好ましく、水混和性有機溶

剤を水と混合して用いることもできる。かかる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1～3の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類などが挙げられる。これらのうち、特に、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、あるいは、これらと水との混合液が好ましい。これらの有機溶剤は、単独あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0075】

上記重合に用いられるラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物が好適である。また、t-ブチルペルオクトアート、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジベンゾイルオキシド等の有機過酸化物を使用することもできる。

これら重合開始剤は、モノマー混合物に対して、0.001～2.0モル%、特に0.01～1.0モル%用いるのが好ましい。

【0076】

上記重合時には、更に重合連鎖移動剤を添加してもよい。使用される重合連鎖移動剤の具体例としては、例えば、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタンなどの炭化水素類；及び、アクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、タービノーレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、 α -メチルスチレンダイマー(2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテ

ンが50重量部以上のものが好ましい)、さらに、9,10-ジヒドロアントラセン、1,4-ジヒドロナフタレン、インデン、1,4-シクロヘキサジエン等の不飽和環状炭化水素化合物；キサンテン、2,5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられる。

これらは、単独でも2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0077】

重合は、通常30～100℃(好ましくは50～80℃)で、1～10時間行われ、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶剤の種類などにより適宜選定される。また、重合は、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。重合後、反応液から再沈澱、溶剤留去など、公知の方法により共重合体を単離することができる。また、得られた共重合体は、再沈澱を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法などにより、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。

このようにして得られる、本発明に用いられるビニルポリマーのMwは、1,600以上で、かつ50,000以下の範囲であることが、印字画像において所望の定着性及び光沢性を示す点、また、顔料分散液及びこれを用いたインクの保存安定性や沈降特性を更に向上させる点から、好ましい。

【0078】

本発明に係る顔料分散液の製造方法に用いられる、分散性及び／又は定着性を付与する樹脂は、後記する顔料分散液の製造方法における分散処理工程で、表面処理顔料と湿潤剤と水と共にそのまま混合すること、及び／又は、予め水溶液あるいは水分散体にした後に混合することもできる。

また、前記の分散処理工程後に添加することもでき、更に、前記の分散処理工程時と工程後に分けて添加することもできる。

【0079】

ここで、前記の樹脂のうち、ビニルポリマーを水分散体にして用いる場合には、その水分散体を製造する方法として“転相乳化法”が好ましい。すなわち、重合により得られた上記ビニルポリマーを、有機溶剤に溶解させ、必要に応じ中和剤を加えてポリマー中の塩生成基をイオン化し、次いで、水を加えた後、有機溶

剤を留去して水系に転相することにより得ることができる。

【0080】

以下、転相乳化法について、詳細に説明する。

まず、上記ビニルポリマーを有機溶剤に溶解させる。この場合、有機溶剤 100 重量部に対して、ビニルポリマー 5～50 重量部を溶解させることが安定性の良い水分散体を得る点から好ましい。

ここで用いられる有機溶剤としては、親水性有機溶剤が好ましく、具体的には、アルコール系、ケトン系あるいはエーテル系等の溶剤が挙げられる。アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、第2級ブタノール、第3級ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。ケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン等が挙げられる。エーテル系溶剤としては、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。これらの中では、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトンが好ましい。

【0081】

上記親水性有機溶剤は、1種あるいは2種以上が混合して用いられ、必要によっては、高沸点親水性有機溶剤を併用しても良い。高沸点親水性有機溶剤としては、フェノキシエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、3-メチル-3-ブトキシブタノール等が挙げられる。

【0082】

次に、上記ビニルポリマーの有機溶剤溶液に必要な応じて中和剤を加え、該ビニルポリマー中の塩生成基をイオン化する。中和剤としては、塩生成基の種類に応じて、それぞれ公知の酸或いは塩基を用いれば良い。酸としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸等の

有機酸が挙げられる。また、塩基としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン類、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられるが、上記に限定されるものではない。

【0083】

上記中和剤の添加後、上記有機溶剤に水(特にイオン交換水あるいは蒸留水)を加えて、系を減圧下で加熱することにより、上記有機溶剤を留去すると共に所定量の水を留去し、所定量の固形分濃度を有する“ビニルポリマー水分散体”が得られる。加える水の量は、上記中和剤添加後の有機溶剤100重量部に対して、100～300重量部であることが好ましい。この場合、上記有機溶剤に一般的な分散剤を添加しても良い。

【0084】

このようにして得られた、ビニルポリマー水分散体の粒径は、300nm以下であることが好ましく、更に好ましくは200nm以下、最も好ましくは100nm以下である。粒径が300nmを超えると、これを用いた顔料分散液の保存安定性(特に沈降特性)が、所望の特性を確保できない場合がある。

【0085】

以上述べた、本発明に係る顔料分散液の製造方法に用いられる、分散性及び／又は定着性を付与する樹脂の添加量は、表面処理顔料に対して、重量換算で10分の1以上で、かつ3倍以下の範囲が好ましい。樹脂の添加量が上記範囲より少ないと、分散性及び／又は定着性を付与する効果が得られなくなることがあり、結果的に、顔料分散液の保存安定性(特に沈降特性)を確保できなくなったり、これを用いたインクの印字画像に所望の定着性や光沢性を付与できない場合がある。反対に上記範囲より多く添加すると、この顔料分散液を用いて、所望の印字濃度を示すようにインクを調製した場合、インク粘度が高くなってしまい、インクジェットヘッドから安定して吐出できない場合がある。

【0086】

上記の分散性及び／又は定着性を付与する樹脂を、顔料分散液やインク中で更に安定的に溶解及び／又は分散するために、それと塩を形成する添加剤を加えることもできる。このような添加剤としては、具体的には、アミノメチルプロパノ

ール、2-アミノイソプロパノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、モルホリン、アンモニア等が好ましい。これら添加剤の添加量は、上記の分散性及び／又は定着性を付与する樹脂の中和当量以上であればよい。

また、分散性及び／又は定着性を付与する樹脂として、アルカリ可溶性樹脂を用いる場合の溶解助剤として、上記添加剤に加えて更に、プロピレングリコール、2-プロパノール等を添加してもよい。

【0087】

顔料分散液

本発明に係る顔料分散液の製造方法においては、前記の湿潤剤を1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。また、湿潤剤の添加量は、少なくとも添加により分散効率の向上効果が得られ、かつ、顔料の分散状態や顔料分散液の実際の使用に弊害をもたらさない範囲であれば、特に限定されないが、好ましい添加量は、分散工程の顔料分散液に対して0.05重量%～50重量%であり、より好ましい添加量は0.1～30重量%である。添加量が0.05重量%より少ないと、湿潤剤としての効果が充分得られなくなり、一方、50重量%を超えると、顔料粒子の分散が不安定になる場合がある。

【0088】

更に、前記の分散性及び／又は定着性を付与する樹脂を、1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。その添加量は、前記したが、顔料に対して10分の1以上で、かつ3倍量以下が好ましい。

【0089】

顔料分散液の製造方法

次に、本発明に係る顔料分散液の製造方法の工程について説明する。

本発明に係る顔料分散液の製造方法は、主に「顔料の表面処理工程」と「表面処理顔料の分散工程」の二つの工程からなる。

【0090】

「顔料の表面処理工程」では、水系あるいは非水系の溶媒中で、顔料と表面処理剤とを混合することにより、もしくは、その混合物を加熱することにより、顔

料の表面処理(分散性付与基の導入)を実施する。表面処理後、得られた反応生成物を水洗、限外濾過、逆浸透、遠心分離及び／又は濾過などを繰り返して、残留未反応物、反応副生成物、残留処理剤等の除去を実施することにより、表面処理顔料を得ることができる。

【0 0 9 1】

なお、表面処理工程において使用する顔料は、親水性の分散性付与基を導入する前に、予め粉碎処理をして微粒化してあることが望ましい。顔料の粉碎処理手段としては、ジルコニアビーズ、ガラスビーズ、無機塩等の粉碎メディアを使用して、湿式粉碎あるいは乾式粉碎により行うことができる。粉碎装置としては、アトライター、ボールミル、振動ミル等を挙げることができる。粉碎処理後は、顔料の洗浄、限外濾過等により、粉碎メディアや粉碎装置から発生するコンタミ成分を除去することが望ましい。

特に、乾式粉碎と無機塩を組み合わせた粉碎処理方法(ソルトミリング法)は、粉碎メディアより発生するコンタミ成分が水溶性の無機塩であるため、水による洗浄により簡便に除去することができる。

【0 0 9 2】

「表面処理顔料の分散工程」では、前記「顔料の表面処理工程」で得られた表面処理顔料、あるいは、表面処理顔料のスラリー、ウェットケーキ等を、5～50重量%程度の顔料濃度(重量換算)になるように、水系媒体(特にイオン交換水あるいは蒸留水)中に(湿潤剤及び必要に応じ中和剤等と共に)添加する。但し、湿潤剤は、分散工程において、少なくとも顔料と混合状態であればよく、顔料への添加時期は、分散工程前であっても、分散工程の途中であってもかまわない。

続いて、攪拌装置または分散装置を用い、適当なせん断力を与えて、顔料粒子を水系媒体で分散させて表面処理顔料分散液を得ることができる。

【0 0 9 3】

更に、この分散工程で、前記の分散性及び／又は定着性を付与する樹脂を添加する。但し、この樹脂は、分散工程時または分散工程後に添加することができ、あるいは、分散工程時と分散工程後に分けて添加してもよい。その添加時期の選

択は、用いる樹脂の種類や、得られる顔料分散液及びこれを用いたインクの所望の特性に応じて、適宜選択してよい。

【0094】

前記「顔料の表面処理工程」と「表面処理顔料の分散工程」は、連続して実施することも可能である。特に、顔料の表面処理を水系溶媒で実施する場合、表面処理工程の反応溶媒と分散工程の分散媒が同じ水系にできるため、連続した工程を組みやすい。但し、表面処理工程の残留未反応物、反応副生成物等の除去は、分散工程の前に実施した方が、最終的により分散安定性に優れる顔料分散液を得やすい。一方、表面処理工程の溶媒が非水系溶媒である方が、目的物である表面処理顔料から残留未反応物等を分離除去しやすい場合もある。

【0095】

ここで、本発明による顔料分散液の製造方法の例として、硫黄含有分散性付与基を表面に有する顔料分散液の製造方法の一例を以下に挙げて、更に詳しく説明する。

まず「顔料の表面処理工程」では、微細な粒子状もしくは粉状の顔料を、顔料の3～200重量倍量の非プロトン性溶媒(例えば、N-メチル-2-ピロリドンあるいはスルホラン)中に入れ、顔料の整粒処理を行いながら、スルホン化剤で処理する。スルホン化剤としては、例えば、スルホン化ピリジン塩、スルファミン酸、アミド硫酸、フルオロ硫酸、クロロ硫酸、三酸化硫黄、発煙硫酸あるいは硫酸等を、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。スルホン化剤による処理は、加熱(約60～200℃)下及び攪拌下で行うことができ、加熱は、スルホン化剤の添加前あるいは添加後に行うことができる。

【0096】

スルホン化処理の後、得られた顔料スラリーから、非プロトン性溶媒と、残留するスルホン化剤とを除去する。除去処理は、水洗、限外濾過、逆浸透、遠心分離、及び／又は、濾過などを繰り返して実施することができる。また、前述の整粒分散処理、及びスルホン化処理において混入したコンタミ成分も、非プロトン性溶媒、及びスルホン化剤と共に除去される。

【0097】

次に、「表面処理顔料の分散工程」として、前記「顔料の表面処理工程」で得られたスルホン化処理顔料を、5～50重量%程度の顔料濃度(重量換算)になるように水性媒体(特にイオン交換水あるいは蒸留水)中に、前述した湿潤剤及び中和剤と共に添加し、必要ならば分散性及び／又は定着性を付与する樹脂を更に添加し、分散処理を短時間で行うことにより、顔料水性分散液を得ることができる。

分散処理の際に使用できる装置としては、スターラー、ペイントシェーカー、ボールミル、サンドミル、ロールミル、スピードラインミル、ホモミキサー、超音波ホモジナイザー、ナノマイザー、マイクロフルイダイザー等を挙げることができる。

【0098】

湿潤剤として使用できるものとしては、前述の各種の湿潤剤を使用できるが、特に好適なものとして、前述のアセチレングリコール類、アセチレンアルコール類、グリコールエーテル類、アルキレングリコール類等を挙げることができる。

分散性及び／又は定着性を付与する樹脂としては、前述の各種の樹脂を使用できるが、特に好ましい樹脂としては、前述のアルカリ可溶性樹脂、水可溶性あるいは水分散性のビニルポリマーが挙げられる。

中和剤は、顔料表面の硫黄含有分散性付与基及び／又は前記の樹脂の塩生成基を解離するために添加するものであり、具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等を挙げることができる。

【0099】

本発明における表面処理顔料の分散性付与基の導入量は、顔料粒子1g当たり、好ましくは 10×10^{-6} 当量以上であり、より好ましくは 15×10^{-6} 当量以上である。分散性付与基の導入量が、顔料粒子1g当たり 5×10^{-6} 当量未満であると、分散している顔料粒子の凝集等が発生し、分散液の増粘や分散している顔料粒子の粒径拡大等、顔料分散液の安定性が低下する場合がある。しかし、前記の分散性及び／又は定着性を付与する樹脂により、顔料分散液の安定性が所望

の特性を示す場合は、この範囲によらない。

前記分散性付与基の導入量の測定は、例えば硫黄含有分散性付与基の場合、顔料水性分散体を酸素フラスコ燃焼法で処理し、過酸化水素水溶液に吸収させた後、イオンクロマトグラフ法で硫酸イオン(2価)を定量し、スルホン酸基及びスルフィン基に換算することによって測定することができる。

【0100】

本発明における顔料分散液のゼータ電位は、顔料濃度が0.001~0.01重量%になるように顔料分散液をイオン交換水で希釈した希釈液として測定した場合の、20℃、pH8~pH9における顔料粒子のゼータ電位の絶対値が30mV以上であることが好ましい。より好ましくは40mV以上であり、更により好ましいゼータ電位の絶対値は50mV以上である。顔料粒子のゼータ電位の絶対値が20mV以下の顔料分散液の場合、分散性付与基の導入量が不充分である場合と同様に、顔料分散液の保存安定性が低下する。

【0101】

本発明の製造方法における少なくとも分散工程時の顔料分散液の20℃における表面張力は、好ましくは40mN/m以下である。分散工程時の表面張力が40mN/mより高くなると、効率的な分散処理を行い難くなり、その結果、顔料分散液への金属イオン、顔料粒子からの剥奪物等コンタミ成分が、分散液中に多く混入する場合がある。通常、表面処理顔料による顔料分散液の表面張力は高く、水と変わらない値(70~72mN/m)となり、従って、前記したような適切な湿潤剤の添加が必要である。

【0102】

また、本発明の製造方法により製造された顔料分散液は、その液性成分中に含有される多価金属イオンの総量が600ppm以下であることが好ましい。さらに、その液性成分中に含有されるSi, Ca, Mg, Fe, Cr, Niの各イオン量が、いずれも100ppm以下であることが好ましい。

このように、顔料分散液の液性成分中に含まれる多価金属イオンや、Si, Ca, Mg, Fe, Cr, Niの各イオン量を、上記の一定レベル以下に抑制することによって、顔料分散液の保存安定性(特に沈降特性)が長期間に渡って確保で

きる。また、この顔料分散液を用いたインクは、優れたインク物性(特に沈降特性等の保存安定性)を有し、かつ、優れた印字特性(特に吐出安定性)を有するインクジェット記録用インクが得られる。

【0103】

また、本発明の製造方法による顔料分散液の表面処理顔料粒子の平均粒径は、好ましくは10～300nmである。平均粒径が10nm未満になると、顔料の耐光性が極端に低下することがあり、一方、300nmを超えると、自然沈降による影響が特に顕著になり、分散系に顔料の濃度分布が生じる。沈降の面から好ましい顔料粒子の平均粒径は200nm以下であり、更に好ましくは130nm以下であり、最も好ましい顔料粒子の平均粒径は100nm以下である。

【0104】

インクジェット記録用インク

次に、本発明における顔料分散液を含有するインクジェット記録用インクについて説明する。

本発明のインクは、少なくとも本発明の顔料製造方法により製造された前記顔料分散液を含有することを特徴とし、その含有量は、表面処理顔料の重量濃度として、好ましくは0.5～30重量%、より好ましくは1.0～12重量%、最も好ましくは2～10重量%である。インクの顔料含有量が0.5重量%未満になると、印字濃度が不十分となることがあり、一方、30重量%を超えると、インク粘度の点から、インク中に保湿成分等のインク添加剤を添加する量が制限され、インクジェットヘッドのノズル目詰まりが発生しやすくなったり、インクの粘度が高くなり安定吐出が得られないことがある。

【0105】

本発明のインクにおいては、上記の顔料濃度範囲にすれば、本発明の顔料分散液をそのままインクとして用いることができるし、必要に応じて以下に述べる各種添加剤を加えることもできる。

本発明で用いるインクは、画像を形成する記録媒体に対する浸透性を高める目的で、浸透剤を含有させることができる。使用する浸透剤としては、前記分散工程時に添加する前述した湿潤剤と同一であっても良く、また異なっても構わない。

。湿潤剤としては、分散時では顔料同士の接触を高め、印字時では記録媒体への浸透性を高めるものを予め選択することで、両方の特性を確保することができる。

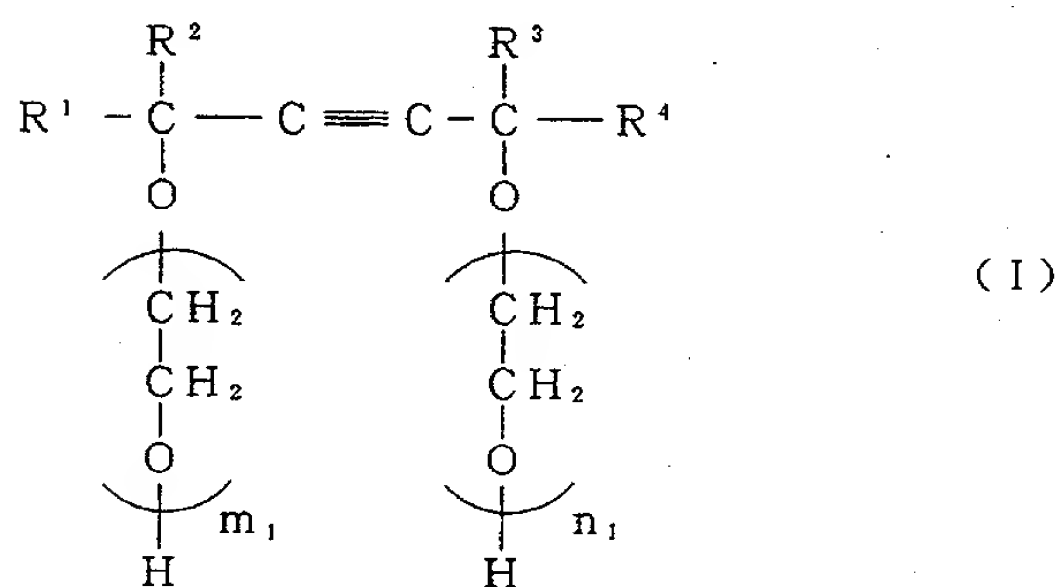
【0106】

更に、インクジェットプリンタ用インクとして使用する場合、泡立ちが少ないこと、インクジェットヘッドのノズル内で乾燥し難い特性を有するものが特に好適である。このような特性を全て満たすものを湿潤剤として使用した場合、湿潤剤と浸透剤を別個に添加する必要がないため、インク物性、特に粘度の点から有利である。このような湿潤剤、浸透剤に求められる特性を満足するものとしては、前述のアセチレングリコール類、アセチレンアルコール類、グリコールエーテル類、アルキレングリコール類を挙げることができる。

アセチレングリコール類あるいはアセチレンアルコール類の具体例としては、下記式(I)あるいは下記式(II)で表される化合物を挙げることができる。

【0107】

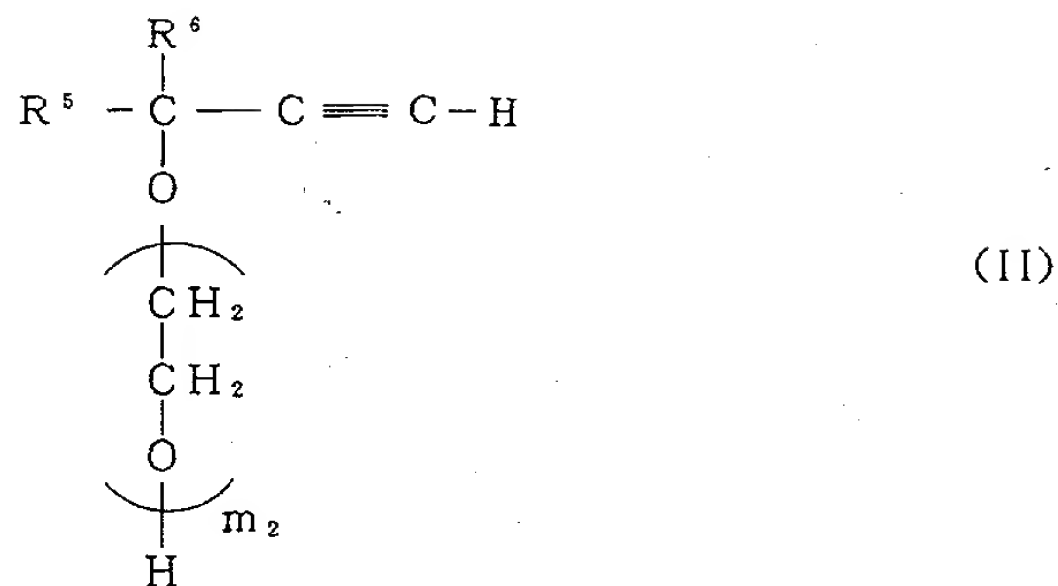
【化10】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 $m_1 + n_1$ は0から30である。)

【0108】

【化 11】



(式中、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 m_2 は 0 から 30 である。)

【0109】

具体的な製品名としては、例えば、サーフィノールTG、サーフィノール104、サーフィノール420、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485、サーフィノール61、サーフィノール82(以上いずれもエアプロダクツ株式会社製)等を挙げることができ、また、アセチノールEH、アセチノールEL、アセチノールEO(以上いずれも川研ファインケミカル株式会社製)等を挙げることができる。

【0110】

グリコールエーテル類の具体例としては、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルを挙げることができる。更に、前述したその他のグリコールエーテル類を使用することができる。

【0111】

また、以上挙げた湿潤剤・浸透剤を用いた場合、前記の分散性及び／又は定着性を付与する樹脂、特にアルカリ可溶性樹脂の、分散液中およびインク中での溶解性が良好となるため、分散液及びインクの保存安定性が良好に保持される。更に、これらを含むインクの印字画像の定着性及び光沢性が良好で、かつ、にじみの少ない高品質な画像が得られる。

【0112】

本発明のインクにおいては、浸透剤として、前記したアセチレングリコール類、アセチレンアルコール類、グリコールエーテル類、アルキレングリコール類を、単独あるいは併用して使うことができる。インクに対する添加量は、0～30重量%が好ましいが、0.5～10重量%がより好ましい。添加量が30重量%を超えると、インク吐出ヘッドのノズル周りを不均一に濡らし、安定吐出が困難になる。

その他、本発明のインクの浸透剤としては、同様に、前述のアルコール類、ノニオン性界面活性剤、水溶性有機溶剤、その他の界面活性剤を使用することができる。

本発明で用いるインクにおいては、これら前記の浸透剤を、1種であるいは2種以上を組み合わせて、使用することができる。

【0113】

本発明で用いるインクにおいては、前記浸透剤の助剤として、インクの浸透性を制御し、更に、ノズルの耐目詰まり性、インクの保湿性あるいは浸透剤の溶解性を向上する目的で、前述もしくは他の界面活性剤、並びに、高沸点低揮発性の多価アルコール類、あるいは、それらのモノエーテル化物、ジエーテル化物、若しくは、エステル化物等の親水性高沸点低揮発性溶媒等を、1種あるいは2種以上を組み合わせて、使用することができる。

【0114】

高沸点低揮発性の多価アルコール類としては、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、若しくは、ポリプロピレングリコールや1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール類等を用いることができ、また、それらのモノエーテル化物、ジエーテル化物、若しくは、エステル化物等を用いることができる。

更に、その他にも、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、モノエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタ

ノールアミン、トリイソプロパノールアミン、若しくは、トリエタノールアミン等の含窒素有機溶剤等の親水性高沸点低揮発性溶媒を用いることもできる。

【0115】

また、本発明で用いるインクにおいては、主溶媒である水に加えて、乾燥性の向上を目的として、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、若しくは、ブタノール等の高揮発性の一価アルコール類を少量含有することができる。

また、本発明で用いるインクにおいては、インクを最適な pH 値に調節するために、pH 緩衝液を使用することができる。pH 緩衝液としては、例えば、フタル酸水素カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、酒石酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、あるいは、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン塩酸塩等を挙げることができる。pH 緩衝液の含有量は、ヘッド部材の耐久性とインクの安定性の観点から、インクの pH 値が約 7～10 になる量であることが好ましい。

【0116】

また、本発明の顔料分散液およびこれを含むインクは、必要に応じて、その他の添加剤、例えば、防カビ剤、防腐剤あるいは防錆剤として、安息香酸、ジクロロフェン、ヘキサクロロフェン、ソルビン酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ベゾチアゾリン-3-オン、若しくは、3,4-イソチアゾリン-3-オン、オキサゾリジン系化合物、アルキルイソチアゾロン、クロルアルキルイソチアゾロン、ベンズイソチアゾロン、ブロモニトロアルコール及び／又はクロルキシレノール等を含むことができる。

更に、ノズル乾燥防止の目的で、尿素、チオ尿素及び／又はエチレン尿素等を含むこともできる。

【0117】

また、本発明のインクにおいて、分散性及び／又は定着性を付与する樹脂を、必要に応じて更に添加することもできる。これら樹脂としては、前記したものをを用いることができる。

【0118】

本発明で用いるインクの諸物性は、適宜制御することができるが、好ましい態様によれば、インクの粘度は、 $10 \text{ mPa} \cdot \text{秒}$ 以下(20°C)であるのが好ましく、より好ましくは $5 \text{ mPa} \cdot \text{秒}$ 以下(20°C)である。この粘度範囲のインクは、インク吐出ヘッドから安定に吐出される。

また、インクの表面張力も適宜制御することができるが、 $25 \sim 50 \text{ mN/m}$ (20°C)であるのが好ましく、より好ましくは $30 \sim 40 \text{ mN/m}$ (20°C)である。

【0119】

[作用]

本発明による顔料分散液及びその製造方法を開発する過程で、本発明者らは、以下の知見を得た。但し、本発明は、以下の推論によって限定されるものではない。

【0120】

前述したように、昨今、インクジェットプリンタの高画質化および高速化により、特に顔料インクにおいて、安定した吐出特性を確保することが困難になっている。自己分散型の表面処理顔料を用いたインクでは、分散剤として樹脂等をあえて添加する必要がないため、分散樹脂が顔料から脱離することによる保存安定性の低下等(特に顔料粒子の凝集等による沈降特性の劣化等)が発生せず、従って、吐出不良や保存安定性の低下は生じないと考えられていた。

しかしながら、表面処理顔料インクであっても、高画質・高速化のため、ノズル径が小さくなり、ヘッド駆動周波数が高くなったインクジェットプリンタにおける印字では、インクドットの飛行曲がりが発生したり、また、長時間印字をしない状態で放置した後に再度印字しようとする、顔料の凝集等によりノズルが詰まって吐出不良が頻発した。

【0121】

また、表面処理顔料は、その特性上、顔料粒子表面に記録媒体に対する定着成分及び光沢性を示す成分が殆どないため、特に写真と同等以上の印字品質が要求される光沢メディア(例えば、光沢紙、光沢フィルム等)上に印字した場合、定着

性や光沢性に乏しい場合があり、満足する印字品質が得られなかった。

【0 1 2 2】

そこで、本発明者らは、自己分散型の表面処理顔料を含む分散液の製造方法において、表面処理顔料を水性媒体に分散する工程で、適切な湿潤剤と必要に応じて特定の樹脂を予め添加して、その存在下で分散処理を短時間で実施することにより、上記のような吐出不良、顔料の凝集等の問題が改善でき、かつ、それを用いた印字物の定着性及び光沢性が所望の特性を示すことを見出した。このような効果は、以下のように推論される。

【0 1 2 3】

表面処理顔料は、表面処理工程において、微粒化した顔料粒子の粒子表面に親水性の分散性付与基を導入する。表面処理工程では、反応時に発生する副生成物や残留物を洗浄する必要がある、このとき顔料は、スラリーやウェットケーキ、乾燥物等の濃縮状態になる。この濃縮状態の表面処理顔料粒子を水系の溶媒に均一に分散するのが次の分散工程である。

表面処理顔料のここでいう分散工程は、従来の樹脂分散剤等を用いた分散剤型顔料の分散とは異なる。従来の分散剤型顔料分散液では、顔料と分散剤と水とを分散装置で高いせん断力をかけながら分散することが必要である。この場合の分散は、顔料凝集物を砕きながら(顔料粒子を小さくしながら)、顔料表面に分散剤を吸着させて水性媒体に分散する必要があるからである。

【0 1 2 4】

一方、表面処理顔料の分散工程では、高濃度で強いせん断力を与えて顔料粒子を分散しようとする、逆に顔料粒子が凝集して粒径が拡大することがあった。これは、強いせん断力を顔料に与えたために、顔料表面に結合している親水性の分散基が物理的にとれたり、顔料粒子が更に小さく壊れて親水処理されていない面がでてきたためと推定される。

このような強いせん断力を与えた場合の凝集現象は、カーボンプラック顔料より有機顔料に顕著に確認された。また、高分子物質を顔料表面に導入(結合)している場合、その分子量が親水性の分散性付与基より大きいために、顔料表面から物理的にとれる可能性がより大きくなる。この場合には、前述の分散性及び／又

は定着性を付与する樹脂、特に、分散性を付与する樹脂を分散工程において添加することにより、ある程度改善できることがわかった。その理由としては、親水性の分散基がとれてしまったり、親水処理されていない面がでてしまった顔料粒子の表面に、このような樹脂が吸着して分散剤として機能したためである、と推定される。しかし、結果的にこの場合では、従来の分散剤型顔料と比較して、特性(特に分散安定性)の向上が認められたものの、前述した表面処理顔料の特性を維持・向上するまでには至らなかった。

【0125】

そこで、本発明者らは、顔料粒子が壊れない程度のせん断力で、時間をかけて分散することを試みた場合、顔料を微細な粒子(100nm前後)になるまで分散処理を実施すると、分散に要する時間が長時間(10時間以上)になった。

このように緩やかなせん断条件で長時間分散処理した場合、顔料粒子が壊れることによる顔料の凝集や粒径拡大は発生しなかったが、逆に、分散メディア等により発生するコンタミ成分(Si, Fe, Ni, Cr等の各イオン)が顔料分散液中及びインク中に多量に混入して、顔料分散液及びインクの長期保存安定性、並びに、インク吐出性に悪影響を与えることになった。

【0126】

例えば、ガラスビーズを使用した場合、その摩耗により、このビーズの主成分である“Si”がインク中に溶解することとなる。この“Si”が溶解したインクをインクジェットプリンタで使用すると、溶解していた“Si”がノズル近傍で固化付着し、飛行曲がりや吐出不良が発生させることが確認された。

一方、このようなメディアの摩耗を防ぐために、分散メディアとしてジルコニアビーズ等の硬度が高いものを使用すると、今度は分散装置の内壁(例えばステンレス製)が摩耗して、その成分である“Fe, Ni, Cr”等が分散液中及びインク中に混入するため、同様に、吐出不良及び長期保存時の物性変化が生じてしまった。

【0127】

顔料分散液及びこれを用いたインク中に混入する金属イオン等のコンタミによる“保存安定性、インクの吐出安定性”が損なわれる要因は、明確にはわかって

いないが、表面処理顔料が顔料表面に有している分散基の電氣的反発力によって分散安定を保っていることから推定して、金属イオンの影響によりその電氣的反発力が損なわれて、顔料の凝集が発生しているとも考えられる。

従って、このような顔料の凝集や粒径拡大、もしくは、吐出不良や保存安定性低下等の問題を解決するためには、分散処理を緩やかなせん断力で実施し、しかも、その時間をできるだけ短縮することが必要と考えられた。

【0128】

本発明者らは、その方法を検討した結果、適切な湿潤剤を添加することで、分散処理時間の大幅な短縮(約10分の1)が図られることを見出した。その結果、昨今の高画質化、高速化のために、ノズル径が小さくなり高周波数で駆動するヘッドを有するインクジェットプリンタにおける“安定した印字特性及び物性変化のない保存安定性”の両特性を確保した、インクジェットプリンタ用顔料インクを製造できることがわかった。

しかし、前述したが、この表面処理顔料は、その特性上、顔料粒子表面に記録媒体に対する定着成分及び光沢性を示す成分が殆どない。そのため、写真と同等以上の印字品質が要求されている光沢メディア(例えば、光沢紙、光沢フィルム等)上に印字した場合、定着性や光沢性に乏しい場合があり、満足する印字品質が得られなかった。この写真と同等以上の印字品質に対する要求は、近年来急速に高まっている。

【0129】

従来用いられているインクジェット用インクは、その多くが着色剤として水溶性染料を用いた染料インクであり、光沢メディア上での定着性及び光沢性においては、満足できるレベルに達している。

しかし、着色剤が水溶性染料であるため、顔料と比較した場合、耐水性・耐光性等の耐久性に関して難があり、その点が課題となっている。それらの課題は、顔料インク、特に、インクジェット用インクに要求される諸特性において最も優れている自己分散型の表面処理顔料インクを用いることにより、解決できると本発明者らは考えた。

【0130】

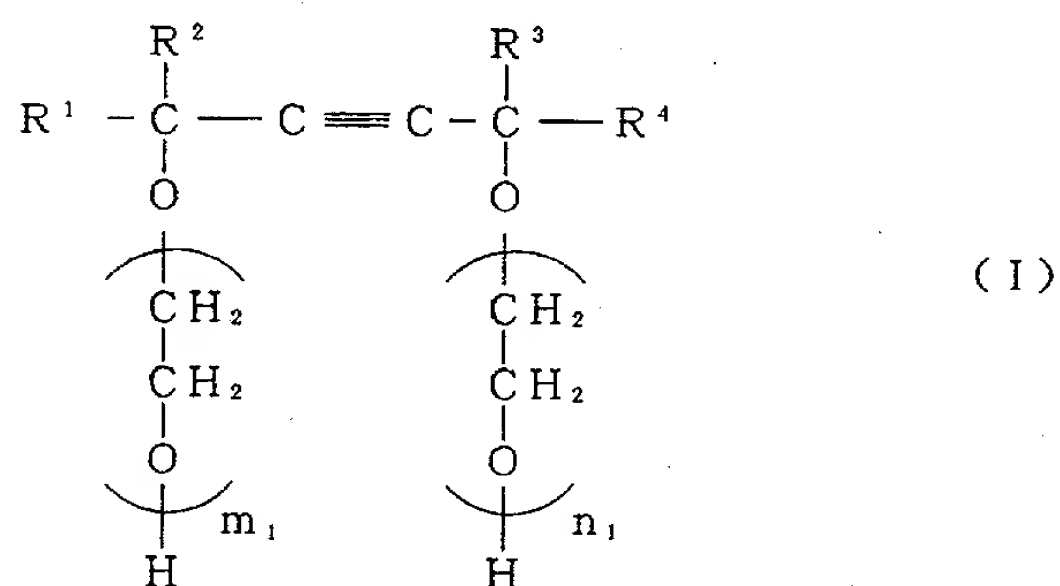
そこで、本発明者らは、更に鋭意検討した結果、分散処理工程において、適切な湿潤剤と共に、及び／又は、その分散処理工程を行った後に、分散性及び／又は定着性を付与する樹脂を添加することで、前述した表面処理顔料インクの“印字特性及び保存安定性”の両特性を確保しつつ、更に、光沢メディア上での印字品質が所望の定着性及び光沢性を有するインクジェットプリンタ用顔料インクの製造に成功し、本発明を提案するに至った。

【0131】

上記のような特性を示す顔料分散液及びこれを用いたインクに必須の材料のうち、その一つである湿潤剤としては、下記式(I)もしくは下記式(II)で表されるアセチレングリコール類やアセチレンアルコール類が非常に効果的であった。

【0132】

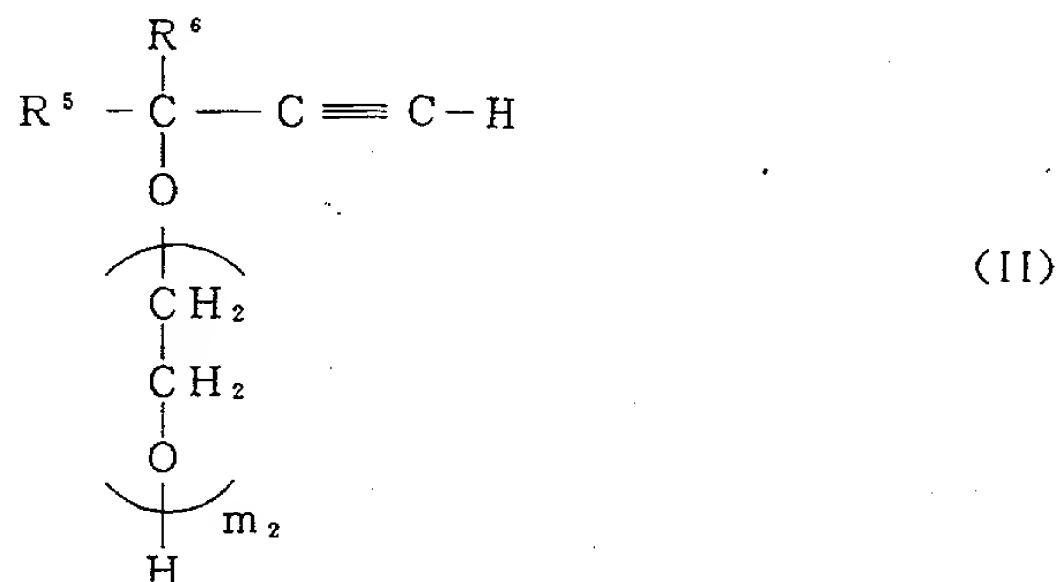
【化12】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 $m_1 + n_1$ は0から30である。)

【0133】

【化13】



(式中、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立してアルキル基を示し、 m_2 は0から30である。)

【0134】

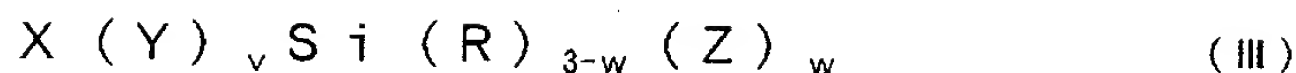
更にまた、このようなアセチレングリコール類、アセチレンアルコール類は、インクの浸透剤としても高い効果を有しており、かつ、発泡性を抑える特性をも有している。そのため、この点からも、分散時の湿潤剤、浸透剤として有効である。これらアセチレングリコール類、アセチレンアルコール類を顔料分散液の製造時に用いることにより、湿潤剤としても、また、浸透剤としても、その両特性の物質を、それぞれ別個に、または、インク化時に更に添加する必要がないため、インク粘度を低く抑えることができるので、好ましい。

【0135】

また、本発明の顔料分散液及びこれを用いたインクに必須の材料のうち、もう一つ材料である分散性及び／又は定着性を付与する樹脂として、アルカリ可溶性樹脂、あるいは、下記式(III)で表されるシリコンマクロマー及びアクリルアミドあるいはメタクリルアミド系モノマー(但し、塩生成基を有するものは除く)からなる群から選ばれる一種あるいは二種以上と、塩生成基を有する重合性不飽和単量体と、これら単量体と共重合可能な単量体を、ラジカル重合開始剤の存在下で、共重合させて得られる“ビニルポリマー”が、特に有効であった。

【0136】

【化14】



(式中、Xは重合可能な不飽和基を、Yは二価の結合基を示す。Rは水素原子、低級アルキル基、アリール基あるいはアルコキシ基を示し、複数個のRは同一でも異なってもよい。Zは少なくとも約500の数平均分子量を有する一価シロキサンポリマー部分を示す。vは0あるいは1を、wは1～3の整数を示す。)

【0137】

樹脂として、上記のアルカリ可溶性樹脂あるいは特定のビニルポリマーを用いた場合、元来表面処理顔料にはない“定着性及び光沢性”が得られるため、特にそれら特性が要求される光沢メディア上での印字品質及び耐久性が良好となる。また、これら樹脂は、分散剤としての機能を併せ持っているため、顔料分散液及びそれを用いたインクの保存安定性(特に沈降特性)がより向上する、という格別な効果も示すことを見出した。

【0138】

さらに、以上述べた表面処理顔料、湿潤剤・浸透剤、及び特定の樹脂を用いたインクで印字することにより、記録媒体種によらずににじみの少ない、定着性と光沢性に優れた印刷画像を実現できることを見出した。

その理由としては、未だ明確ではないが、以下のように推定している。

【0139】

即ち、自己分散型の表面処理顔料粒子は、インク中では、分散性付与基がイオン解離することで粒子間に電氣的反発力が働くため、安定的に分散している。

そして、インクが記録媒体に付着した時に、記録媒体中のイオン性物質(例えばマグネシウムやカルシウム等のアルカリ土類金属イオン)がインク中に溶け出し、それによって、前記分散性付与基(特に、硫黄含有分散性付与基としてのスルフィン酸基又はスルホン酸基)と前記イオン性物質とが、塩析反応により、結合して顔料粒子が凝集することにより、インク中の液性成分との分離が生じる。その結果、顔料凝集物がまず記録媒体表面に沈降吸着し、その後に、液性成分が

記録媒体の表面やその中へ浸透拡散する。そのため、にじみの少ない印刷画像が得られるものと思われる。

更に、こうして得られた印刷物の耐水性は、硫酸塩の水溶性に近い難溶性を示し、従来用いられてきた分散剤型顔料インクと比較して、それよりも強固な耐水性が得られる。

【0140】

また、本発明のインクに用いられる樹脂(特に、アルカリ可溶性樹脂、特定のビニルポリマー)は、前述した湿潤剤・浸透剤に対して良好な親和性を示し、インク中では、凝集・析出等がなく、安定的に溶解あるいは分散している。また、この樹脂は、分子構造中に疎水性部分と親水性部分とを併せ持っており、疎水性部分で、顔料粒子表面に吸着する作用がある。このインクを記録媒体上に付着した場合、樹脂は、顔料粒子の凝集沈降に伴って顔料凝集体の表面に吸着し、分離した液性成分は、記録媒体中に浸透拡散する。樹脂が顔料凝集体表面に吸着する結果、樹脂を仲立ちとして顔料凝集体同士が強固に接着する。また、液性成分中の前記湿潤剤・浸透剤が樹脂の一部を伴って記録媒体中に浸透拡散していくため、顔料凝集体が、樹脂を仲立ちとして、記録媒体に対して強固に接着する。そのために、画像の定着性に優れるものと思われる。

さらに、顔料凝集体の周りに樹脂が吸着することによって、画像の平滑性が発現するため、光沢性に優れた画像が実現できるものと思われる。

【0141】

更にまた、本発明のインクに用いられる表面処理顔料粒子は、分散性付与基が顔料表面から脱離しないため、分散安定性に優れている。そのため、従来用いられてきた分散剤型顔料では、その分散安定性保持のために添加量が制限されていた、前記の湿潤剤・浸透剤を、所望の浸透性が発現できるだけの量を添加することができる。従って、特にフルカラー印刷において、2色以上インクが重なったり接したりする画像部分においても、にじみが少ないため、鮮明な画像が得られるものと思われる。

【0142】

【実施例】

次に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例 1～23 によって限定されるものではない。(なお、以下の実施例及び比較例において、「表面処理顔料」とは、“顔料粒子表面に、直接及び／又は多価の基を介して、親水性の分散性付与基を化学的に結合させて、水への分散を可能にした自己分散型顔料”を意味する。また、以下の実施例及び比較例における「部および%」は、特に断らない限り“重量”による。)

【0143】

以下の実施例 1～21 および比較例 1～3 で得られた顔料分散液の物性値(表面張力、平均粒径)は、以下の方法で測定した。

「表面張力の測定」

各実施例あるいは比較例で得た顔料分散液の“20℃における表面張力”を、表面張力計(協和界面科学社製CBVP-A3)で測定した。

「平均粒径の測定」

各実施例、あるいは比較例で得た顔料分散液を、顔料濃度が0.001～0.01重量%(顔料により測定時の最適濃度が若干異なるため)になるように、イオン交換水で希釈し、その分散粒子の“20℃における平均粒径”を、粒度分布計(大塚電子社製ELS-800)で測定した。

【0144】

ここで、本発明の顔料分散液において、必須の配合材料である“分散性及び／又は定着性を付与する樹脂”について、その合成例を挙げる。なお、次の合成例 1 で作製した「ビニルポリマー 1」は、以下の実施例 6, 14, 17, 20 で用い、また、合成例 2 で作製した「ビニルポリマー 2」は、実施例 9, 12, 18 で使用するものである。

【0145】

<合成例 1>

(1) 「ビニルポリマー 1」の合成

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート、温度計、窒素導入管の付いた反応容器に、重合溶媒としてメチルエチルケトン 20 部、重合性不飽和単量体として、*t*-ブチルメタクリレート 12 部、ポリエチレングリコールメタクリレート 2 部

、アクリル酸を5部、シリコンマクロマーFM-0711(商品名、チッソ株式会社製)を1部、n-ドデシルメルカプタンを0.6部仕込み、窒素ガス置換を充分行った。一方、滴下ロート中に、t-ブチルメタクリレート(48部、ポリエチレングリコールメタクリレート(8部、アクリル酸(20部、シリコンマクロマーFM-0711(商品名、チッソ株式会社製)を4部、n-ドデシルメルカプタンを2.4部、メチルエチルケトン(60部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を0.2部を、充分窒素置換を行った後に、仕込んだ。

窒素雰囲気下で、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に滴下した。滴下終了2時間後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.1部をメチルエチルケトン5部に溶解し、この溶液を更に加え、65℃で2時間、70℃で2時間熟成させることにより「ビニルポリマー1」の溶液を得た。

【0146】

(2) 「ビニルポリマー1」の重量平均分子量、ガラス転移温度(T_g)および酸価(AV)の測定

前記合成例1(1)で得られた「ビニルポリマー1」の溶液の一部を、減圧下、105℃で2時間乾燥させ、完全に溶媒を除去することによって単離し、標準物質としてポリスチレンを、溶媒としてテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分子量を測定したところ、重量平均分子量として約10,000であった。

また、示差走査熱量計により T_g を測定したところ、130℃であった。

更に、JIS K 0070に記載されている方法でAVを測定したところ、53であった。

【0147】

(3) 「ビニルポリマー1」の水分散体の調製

前記合成例1(1)で得られた「ビニルポリマー1」の溶液にアセトン1,000部を加えて、攪拌下、アンモニアの30%水溶液を98部加えてビニルポリマー中の塩生成基を一部中和し、イオン交換水1,500部を加えた後、減圧下60℃でメチルエチルケトン及びアセトンを完全に除去し、更に一部の水を除去す

ることにより濃縮し、固形分濃度が50重量%の合成例1における「ビニルポリマー1」の水分散体を得た。

【0148】

<合成例2>

(1) 「ビニルポリマー2」の合成

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート、温度計、窒素導入管の付いた反応容器に、重合溶媒としてメチルエチルケトンに20部、重合性不飽和単量体として、ベンジルメタクリレートに6部、ポリエチレングリコールメタクリレートに2部、メタクリル酸に5部、*t*-オクチルアクリルアミドに7部、*t*-ドデシルメルカプタンに0.6部仕込み、窒素ガス置換を充分に行った。一方、滴下ロート中に、ベンジルメタクリレートに24部、ポリエチレングリコールメタクリレートに8部、メタクリル酸に20部、*t*-オクチルアクリルアミドに28部、*t*-ドデシルメルカプタンに2.4部、メチルエチルケトンに60部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)に0.2部を、充分窒素置換を行った後に、仕込んだ。

窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に滴下した。滴下終了2時間後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.1部をメチルエチルケトン5部に溶解し、この溶液を更に加え、65℃で2時間、70℃で2時間熟成させることにより「ビニルポリマー2」の溶液を得た。

【0149】

(2) 「ビニルポリマー2」の重量平均分子量、ガラス転移温度(T_g)および酸価(AV)の測定

前記合成例2(1)で得られた「ビニルポリマー2」の溶液の一部を、減圧下、105℃で2時間乾燥させ、完全に溶媒を除去することによって単離し、標準物質としてポリスチレンを、溶媒としてテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより分子量を測定したところ、重量平均分子量として約10,000であった。

また、示差走査熱量計により T_g を測定したところ、100℃であった。

更に、JIS K 0070に記載されている方法でAVを測定したところ、32であった。

【0150】

(3) 「ビニルポリマー2」の水分散体の調製

前記合成例2(1)で得られた「ビニルポリマー2」の溶液にアセトン1,000部を加えて、攪拌下、水酸化ナトリウムの30%水溶液を98部加えてビニルポリマー中の塩生成基を一部中和し、イオン交換水1,500部を加えた後、減圧下60℃でメチルエチルケトン及びアセトンを完全に除去し、更に一部の水を除去することにより濃縮し、固形分濃度が50重量%の合成例2における「ビニルポリマー2」の水分散体を得た。

【0151】

<実施例1>

(1) 表面処理顔料の作製：カーボンブラック

(表面処理工程)

カーボンブラック(三菱化学社製「MA-7」)15部をスルホラン200部中に混合し、アイガーモーターミルM250型(アイガー・ジャパン社製)で、ビーズ充填率70%及び回転数5,000rpmの条件下で1時間分散し、分散した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30mmHg以下に減圧しながら、120℃に加熱して、系内に含まれる水分をできるだけ留去したのち、150℃に温度制御した。

次いで、三酸化硫黄25部を加えて6時間反応させ、反応終了後、過剰なスルホランで数回洗浄した後に水中に注ぎ濾過することで、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した、表面処理カーボンブラック顔料のスラリーを得た。

【0152】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

前記実施例1(1)で得られた表面処理カーボンブラック顔料20部に、湿潤剤としてサーフィノール465(商品名、エアプロダクツ社製)2部、樹脂として

アルカリ可溶性樹脂のジョンクリル 679 (商品名、ジョンソンポリマー社製、スチレン-アクリル酸共重合体、 $T_g: 85^\circ\text{C}$, $M_w: 7000$, $AV: 200$) 10 部、中和剤としてトリエタノールアミン 7.5 部、イオン交換水 60.5 部を加え、ペイントシェーカー (ガラスビーズ使用; ビーズ充填率 60%; メディア径 1.7mm) を使用して、顔料の平均粒子径 (二次粒子径) が 100 nm になるまで分散して、スルフィン酸基 (SO_2^-) あるいはスルホン酸基 (SO_3^-) 等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理カーボンプラック顔料分散液 (表面張力; 33 mN/m) を得た。分散時間は約 1 時間であった。

本実施例 1 では、樹脂を分散処理工程時に添加することで、顔料分散液を作製した。

【0153】

(3) インクジェット記録用インクの調製

前記実施例 1 (2) で得た表面処理カーボンプラック顔料分散液 40 部に対して、サーフィノール 465 を 0.2 部、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 10 部、グリセリン 15 部、1,5-ペンタンジオール 2.5 部、イオン交換水 32.3 部を、攪拌しながら徐々に加えることにより、本実施例 1 のインク (ブラックインク) を得た。具体的な組成を以下に示す。

【0154】

実施例 1 (1) の表面処理カーボンプラック顔料 (固形分として) . . .

	8.0%
ジョンクリル 679	8.0%
サーフィノール 465	1.0%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル . .	10.0%
グリセリン	15.0%
1,5-ペンタンジオール	2.5%
トリエタノールアミン	3.0%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理カーボンプラック顔料、サーフィノール 465、ジョンクリル 679、トリエタノールアミン、及びイオン交換水は、表面処理

カーボンブラック顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0155】

<実施例 2>

(1) 表面処理顔料の作製: カーボンブラック

(表面処理工程)

本実施例 2 では、表面処理顔料として、前記実施例 1 (1) で作製した表面処理カーボンブラック顔料をそのまま用いた。

【0156】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

前記実施例 1 (1) で得られた表面処理カーボンブラック顔料 20 部に、湿潤剤としてサーフィノール 465 (商品名、エアープロダクツ社製) 2.5 部、樹脂としてアルカリ可溶性樹脂のアクリル酸-メタクリル酸エステル共重合体 ($T_g: 75^\circ\text{C}$, $M_w: 2500$, $AV: 200$) 20 部、中和剤としてトリエタノールアミン 12.5 部、イオン交換水 45 部を加え、ペイントシェーカー (ガラスビーズ使用; ビーズ充填率 60%; メディア径 1.7mm) を使用して顔料の平均粒子径 (二次粒子径) が 100 nm になるまで分散して、スルフィン酸基 (SO_2^-) あるいはスルホン酸基 (SO_3^-) 等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理カーボンブラック顔料分散液 (表面張力; 35 mN/m) を得た。分散時間は約 1 時間であった。

本実施例 2 では、樹脂を分散処理工程時に添加することで、顔料分散液を作製した。

【0157】

(3) インクジェット記録用インクの調製

前記実施例 2 (2) で得た表面処理カーボンブラック顔料分散液 40 部に対して、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 10 部、グリセリン 15 部、1,5-ペンタンジオール 2.5 部、イオン交換水 32.5 部を、攪拌しながら徐々に加えることにより、本実施例 2 のインク (ブラックインク) を得た。具体的な組成を以下に示す。

【0158】

実施例 1 (1) の表面処理カーボンプラック顔料(固形分として) . . .

	8.0%
アクリル酸-メタクリル酸エステル共重合体 . .	8.0%
サーフィノール 465	1.0%
トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	10.0%
グリセリン	15.0%
1,5-ペンタンジオール	2.5%
トリエタノールアミン	5.0%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理カーボンプラック顔料、サーフィノール 465、アクリル酸-メタクリル酸エステル共重合体、トリエタノールアミン、及びイオン交換水は、表面処理カーボンプラック顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0159】

<実施例 3>

(1) 表面処理顔料の作製: カーボンプラック
(表面処理工程)

本実施例 3 では、表面処理顔料として、前記実施例 1 (1) で作製した表面処理カーボンプラック顔料をそのまま用いた。

【0160】

(2) 顔料分散液の作製
(分散処理工程)

前記実施例 1 (1) で得られた表面処理カーボンプラック顔料 20 部に、湿潤剤としてサーフィノール 465 (商品名、エアプロダクツ社製) 2 部、中和剤としてトリエタノールアミン 2 部、イオン交換水 26 部を加え、ペイントシェーカー (ガラスビーズ使用; ビーズ充填率 60%, メディア径 1.7mm) を使用して顔料の平均粒子径 (二次粒子径) が 100 nm になるまで分散した。分散時間は約 1 時間であった。

(樹脂の添加)

得られた分散液からガラスビーズを取り出してそれを攪拌しつつ、そこへ予め樹脂としてアルカリ可溶性樹脂のジョンクリル 682 (商品名、ジョンソンポリマー社製、スチレン-アクリル酸共重合体、 $T_g: 57^\circ\text{C}$, $M_w: 1600$, $AV: 235$) 20 部、中和剤としてトリエタノールアミン 12.5 部、イオン交換水 17.5 部を用いて調製した樹脂溶液を、徐々に添加することにより、スルフィン酸基 (SO_2^-) あるいはスルホン酸基 (SO_3^-) 等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理カーボンプラック顔料分散液 (表面張力; 30 mN/m) を得た。

本実施例 3 では、樹脂を分散処理工程後に添加することで、顔料分散液を作製した。

【0161】

(3) インクジェット記録用インクの調製

前記実施例 3 (2) で得た表面処理カーボンプラック顔料分散液 40 部に対して、サーフィノール 465 を 0.2 部、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 10 部、グリセリン 15 部、1,5-ペンタンジオール 2.5 部、イオン交換水 32.3 部を、攪拌しながら徐々に加えることにより、本実施例 3 のインク (ブラックインク) を得た。具体的な組成を以下に示す。

【0162】

実施例 1 (1) の表面処理カーボンプラック顔料 (固形分として) . . .

	8.0%
ジョンクリル 682	8.0%
サーフィノール 465	1.0%
トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	10.0%
グリセリン	15.0%
1,5-ペンタンジオール	2.5%
トリエタノールアミン	5.8%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理カーボンプラック顔料、サーフィノール 465

、ジョンクリル 682、トリエタノールアミン、及びイオン交換水は、表面処理カーボンブラック顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0163】

<実施例 4>

(1) 表面処理顔料の作製：C. I. ピグメントブルー 15 : 3

(表面処理工程)

フタロシアニンブルー顔料(C. I. ピグメントブルー 15 : 3) 20部をキノリン 500部と混合し、アイガーモーターミル M250 型(アイガー・ジャパン社製)でビーズ充填率 70% 及び回転数 5,000 rpm の条件下で 2 時間分散し、分散した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30 mmHg 以下に減圧しながら 120℃ に加熱し、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃ に温度制御した。次いで、スルホン化ピリジン錯体 20部を加えて 8 時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄した後に水中に注ぎ、濾過することで、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した、表面処理フタロシアニンブルー顔料のスラリーを得た。

【0164】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

前記実施例 4(1) で得られた表面処理フタロシアニンブルー顔料 20部に、湿潤剤としてサーフィノール 465 (商品名、エアープロダクツ社製) 2部、中和剤としてモノエタノールアミン 6部、イオン交換水 67部を加え、ペイントシェーカー(ガラスビーズ使用；ビーズ充填率 60%，メディア径 1.7mm) を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が 95 nm になるまで分散した。分散時間は約 1 時間であった。

(樹脂の添加)

得られた分散液からガラスビーズを取り出してそれを攪拌しつつ、そこへ樹脂としてアルカリ可溶性樹脂であるジョンクリル 68 (商品名、ジョンソンポリマー社製、スチレン-アクリル酸共重合体、 T_g : 70℃, M_w : 10000, AV : 195

)5部を加えて、攪拌混合して樹脂を溶解させることにより、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液(表面張力; 33 mN/m)を得た。

本実施例4では、樹脂を分散処理工程後に添加することで、顔料分散液を作製した。

【0165】

(3) インクジェット記録用インクの調製

本実施例4では、前記実施例4(2)で調製した表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液30部に対して、サーフィノール465を0.2部、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル7.5部、グリセリン10部、1,2-ヘキサンジオール5部、トリスヒドロキシメチルアミノメタン0.2部、ヘキサクロロフェン0.03部、イオン交換水47.07部を、攪拌しながら徐々に添加することにより、本実施例4のインク(シアンインク)を調製した。具体的な組成を以下に示す。

【0166】

実施例4(1)の表面処理フタロシアニンブルー顔料(固形分として)・・・

	6.0%
ジョンクリル68	1.5%
サーフィノール465	0.8%
ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	7.5%
グリセリン	10.0%
1,2-ヘキサンジオール	5.0%
モノエタノールアミン	2.0%
トリスヒドロキシメチルアミノメタン	0.2%
ヘキサクロロフェン	0.03%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理フタロシアニンブルー顔料、サーフィノール465、ジョンクリル68、モノエタノールアミン、及びイオン交換水は、表面処

理フタロシアニンブルー顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0167】

<実施例5>

(1) 表面処理顔料の作製: C. I. ピグメントブルー15:3

(表面処理工程)

本実施例5では、前記実施例4(1)で作製した表面処理フタロシアニンブルー顔料をそのまま用いた。

【0168】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

前記実施例4(1)で得られた表面処理フタロシアニンブルー顔料20部に、湿潤剤としてサーフィノール465(商品名、エアープロダクツ社製)2部とジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル5部、樹脂としてアルカリ可溶性樹脂であるジョンクリル550(商品名、ジョンソンポリマー社製、スチレン-アクリル酸共重合体、 $T_g: 75^\circ\text{C}$, $M_w: 7500$, $AV: 200$)5部、中和剤としてモノエタノールアミン6部、イオン交換水62部を加え、ペイントシェーカー(ガラスビーズ使用; ビーズ充填率60%, メディア径1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が95nmになるまで分散して、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液(表面張力; 30mN/m)を得た。分散時間は約1時間であった。

本実施例5では、樹脂を分散処理工程時に添加することで、顔料分散液を作製した。

【0169】

(3) インクジェット記録用インクの調製

本実施例5では、前記実施例5(2)で調製した表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液30部に対して、サーフィノール465を0.2部、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル6部、グリセリン10部、1,2-ヘキサンジオール5部、トリスヒドロキシメチルアミノメタン0.2部、ヘキサクロロフェ

ン 0.03 部、イオン交換水 48.57 部を、攪拌しながら徐々に添加することにより、本実施例 5 のインク(シアニンインク)を調製した。具体的な組成を以下に示す。

【0170】

実施例 4 (1) の表面処理フタロシアニンブルー顔料(固形分として) . . .

	6.0%
ジョンクリル 550	1.5%
サーフィノール 465	0.8%
ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル . .	7.5%
グリセリン	10.0%
1,2-ヘキサンジオール	5.0%
モノエタノールアミン	2.0%
トリスヒドロキシメチルアミノメタン	0.2%
ヘキサクロロフェン	0.03%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理フタロシアニンブルー顔料、サーフィノール 465、ジョンクリル 550、モノエタノールアミン、及びイオン交換水は、表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0171】

<実施例 6>

(1) 表面処理顔料の作製: C. I. ピグメントブルー 15:3

(表面処理工程)

本実施例 6 では、前記実施例 4 (1) で作製した表面処理フタロシアニンブルー顔料をそのまま用いた。

【0172】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

前記実施例 4 (1) で得られた表面処理フタロシアニンブルー顔料 20 部に、湿潤剤としてサーフィノール 485 (商品名、エアープロダクツ社製) 1 部とサーフ

イノール 104 (商品名、エアープロダクツ社製) 0.5 部、樹脂として前記合成例 1 で調製したビニルポリマー 1 ($T_g: 130^\circ\text{C}$, $M_w: 10000$, $AV: 53$) の 50 % 水分散体を 20 部、中和剤としてジエタノールアミン 5 部、イオン交換水 53.5 部を加え、ペイントシェーカー (ガラスビーズ使用; ビーズ充填率 60%, メディア径 1.7mm) を使用して顔料の平均粒子径 (二次粒子径) が 95 nm になるまで分散して、スルフィン酸基 (SO_2^-) あるいはスルホン酸基 (SO_3^-) 等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液 (表面張力; 34 mN/m) を得た。分散時間は約 1 時間であった。

本実施例 6 では、樹脂を分散処理工程時に添加することで、顔料分散液を作製した。

【0173】

(3) インクジェット記録用インクの調製

本実施例 6 では、前記実施例 6 (2) で調製した表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液 30 部に対して、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 2 部、グリセリン 10 部、トリエチレングリコール 5 部、1, 2-ヘキサジオール 6 部、イオン交換水 47 部を、攪拌しながら徐々に添加することにより、本実施例 6 のインク (シアンインク) を調製した。具体的な組成を以下に示す。

【0174】

実施例 4 (1) の表面処理フタロシアニンブルー顔料 (固形分として) . . .

	6.0 %
ビニルポリマー 1 (固形分として)	3.0 %
サーフィノール 485	0.3 %
サーフィノール 104	0.15 %
トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル . .	2.0 %
グリセリン	10.0 %
トリエチレングリコール	5.0 %
1, 2-ヘキサジオール	6.0 %
ジエタノールアミン	1.5 %
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理フタロシアニンブルー顔料、ビニルポリマー1、サーフィノール485、サーフィノール104、ジエタノールアミン、及びイオン交換水は、表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0175】

<実施例7>

(1) 表面処理顔料の作製: C. I. ピグメントイエロー110

(表面処理工程)

イソインドリノン顔料(C. I. ピグメントイエロー110)20部をキノリン500部と混合し、アイガーモータミルM250型(アイガージャパン社製)でビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で2時間分散させ、分散終了した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30mmHg以下に減圧しながら、120℃に加熱し系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃に温度制御した。次いで、反応剤としてスルホン化ピリジン錯体20部を加えて4時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄してから水中に注ぎ濾過することにより、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理イソインドリノン顔料粒子を得た。

【0176】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

実施例7(1)で作製した表面処理イソインドリノン顔料20部に、湿潤剤としてジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル10部、樹脂としてアルカリ可溶性樹脂のジョンクリル682(商品名、ジョンソンポリマー社製、スチレン-アクリル酸共重合体、 $T_g: 57^\circ\text{C}$, $M_w: 1600$, $AV: 235$)40部、中和剤としてアンモニア30%水溶液10部、イオン交換水20部を加え、ペイントシェーカー(ガラスビーズ使用;ビーズ充填率60%,メディア径1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が90nmになるまで分散して、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に

直接導入した表面処理イソインドリノン顔料分散液(表面張力; 39 mN/m)を得た。分散時間は約1時間であった。

本実施例7では、樹脂を分散処理工程時に添加することで、顔料分散液を作製した。

【0177】

(3) インクジェット記録用インクの調製

本実施例7では、前記実施例7(2)で調製した表面処理イソインドリノン顔料分散液22.5部に対して、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル7.75部、グリセリン12部、ポリオキシエチレン(EO=8)ノニルフェニルエーテル0.2部、1,5-ペンタンジオール5部、1-プロパノール3部、尿素3部、イオン交換水46.55部を、攪拌しながら徐々に添加することにより、本実施例7のインク(イエローインク)を調製した。具体的な組成を以下に示す。

【0178】

実施例7(1)の表面処理イソインドリノン顔料(固形分として)・・・

	4.5%
ジョンクリル682	9.0%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10.0%
グリセリン	12.0%
ポリオキシエチレン(EO=8)ノニルフェニルエーテル	0.2%
1,5-ペンタンジオール	5.0%
1-プロパノール	3.0%
アンモニア(30%水溶液)	2.25%
尿素	3.0%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理イソインドリノン顔料、ジョンクリル682、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、アンモニア、及びイオン交換水は、表面処理イソインドリノン顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0179】

<実施例8>

(1) 表面処理顔料の作製: C. I. ピグメントイエロー 110

(表面処理工程)

本実施例 8 では、前記実施例 7 (1) で作製した、スルフィン酸基 (SO_2^-) あるいはスルホン酸基 (SO_3^-) 等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理イソインドリノン顔料をそのまま用いた。

【0180】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

実施例 7 (1) で作製した表面処理イソインドリノン顔料 20 部に、湿潤剤としてジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 10 部、中和剤としてアンモニア 30% 水溶液 10 部、イオン交換水を 20 部を加え、ペイントシェーカー(ガラスビーズ使用; ビーズ充填率 60%, メディア径 1.7mm) を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が 90 nm になるまで分散した。分散時間は約 1 時間であった。

(樹脂の添加)

得られた分散液からガラスビーズを取り出してそれを攪拌しつつ、そこへ樹脂としてアルカリ可溶性樹脂であるジョンクリル 586 (商品名、ジョンソンポリマー社製、スチレン-アクリル酸共重合体、 T_g : 63°C、 M_w : 3100, AV : 105) 40 部を加え、攪拌混合して樹脂を溶解させることにより、スルフィン酸基 (SO_2^-) あるいはスルホン酸基 (SO_3^-) 等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理イソインドリノン顔料分散液(表面張力; 38 mN/m)を得た。

本実施例 8 では、樹脂を分散処理工程後に添加することで、顔料分散液を作製した。

【0181】

(3) インクジェット記録用インクの調製

本実施例 8 では、前記実施例 8 (2) で調製した表面処理イソインドリノン顔料分散液 22.5 部に対して、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 7.75 部、グリセリン 12 部、ポリオキシエチレン($EO=8$)ノニルフェニルエ

ーテル 0.2 部、1,5-ペンタンジオール 5 部、1-プロパノール 3 部、尿素 3 部、イオン交換水 46.55 部を、攪拌しながら徐々に添加することにより、本実施例 8 のインク(イエローインク)を調製した。具体的な組成を以下に示す。

【0182】

実施例 7(1)の表面処理イソインドリノン顔料(固形分として)・・・

	4.5%
ジョンクリル 586	9.0%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10.0%
グリセリン	12.0%
ポリオキシエチレン(EO=8)ノニルフェニルエーテル	0.2%
1,5-ペンタンジオール	5.0%
1-プロパノール	3.0%
アンモニア(30%水溶液)	2.25%
尿素	3.0%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理イソインドリノン顔料、ジョンクリル 586、ジエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、アンモニア、及びイオン交換水は、表面処理イソインドリノン顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0183】

<実施例 9>

(1) 表面処理顔料の作製: C. I. ピグメントイエロー 110

(表面処理工程)

本実施例 9 では、前記実施例 7(1)で作製した、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理イソインドリノン顔料をそのまま用いた。

【0184】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

実施例 7(1)で作製した表面処理イソインドリノン顔料 15 部に、湿潤剤とし

てアセチレノールEH(商品名、川研ファインケミカル社製)3部とトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル20部、中和剤としてトリ-iso-プロパノールアミン2部、イオン交換水を30部を加え、ペイントシェーカー(ガラスビーズ使用;ビーズ充填率60%,メディア径1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が95nmになるまで分散した。分散時間は約1時間であった。

(樹脂の添加)

得られた分散液からガラスビーズを取り出してそれを攪拌しつつ、そこへ樹脂として前記合成例2で作製したビニルポリマー2($T_g:100^{\circ}\text{C}$, $M_w:10000$, $AV:32$)の50%水分散体を30部加え、攪拌混合することにより、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理イソインドリノン顔料分散液(表面張力; 30 mN/m)を得た。

本実施例9では、樹脂を分散処理工程後に添加することで、顔料分散液を作製した。

【0185】

(3) インクジェット記録用インクの調製

本実施例9では、前記実施例9(2)で調製した表面処理イソインドリノン顔料分散液20部に対して、ビニルポリマー2の水分散体6部、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル4部、グリセリン15部、アセチレノールEH0.6部、イオン交換水54.4部を、攪拌しながら徐々に添加することにより、本実施例9のインク(イエローインク)を調製した。具体的な組成を以下に示す。

【0186】

実施例7(1)の表面処理イソインドリノン顔料(固形分として)・・・

3.0%

ビニルポリマー2(固形分として)・・・6.0%

ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル・・・4.0%

トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル・・・4.0%

グリセリン・・・15.0%

トリイソプロパノールアミン・・・0.4%

イオン交換水 残量

(なお、インク組成中の表面処理イソインドリノン顔料、ビニルポリマー 2、トリエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、トリイソプロパノールアミン、及びイオン交換水は、表面処理イソインドリノン顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0187】

<実施例 10>

(1) 表面処理顔料の作製: C. I. ピグメントレッド 122

(表面処理工程)

ジメチルキナクリドン顔料(C. I. ピグメントレッド 122) 20部をキノリン 500部と混合し、アイガーモータミル M250 型(アイガー・ジャパン社製)でビーズ充填率 70% 及び回転数 5000 rpm の条件下で 2 時間分散させ、分散終了した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30 mmHg 以下に減圧しながら、120℃ に加熱し系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃ に温度制御した。次いで、反応剤としてスルホン化ピリジン錯体 20部を加えて 4 時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄してから水中に注ぎ濾過することにより、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理ジメチルキナクリドン顔料のスラリーを得た。

【0188】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

前記実施例 10(1)で作製した表面処理ジメチルキナクリドン顔料 20部に対して、湿潤剤としてサーフィノール 465(商品名、エアープロダクツ社製) 5部と 1, 5-ペンタンジオール 10部、中和剤としてアンモニア 30% 水溶液 1部、イオン交換水 62部を加え、ペイントシェーカー(ガラスビーズ使用; ビーズ充填率 60%, メディア径 1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が 100 nm になるまで分散した。分散時間は約 1 時間であった。

(樹脂の添加)

得られた分散液からガラスビーズを取り出してそれを攪拌しつつ、そこへ樹脂としてアルカリ可溶性樹脂であるスチレン-アクリル酸共重合体($T_g: 50^\circ\text{C}$, $M_w: 25000$, $AV: 250$) 2部を加えて、攪拌混合して樹脂を溶解させることにより、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理ジメチルキナクリドン顔料分散液(表面張力; 35 mN/m)を得た。

本実施例 10 では、樹脂を分散処理工程後に添加することで、顔料分散液を作製した。

【0189】

(3) インクジェット記録用インクの調製

本実施例 10 では、前記実施例 10 (2) で作製した表面処理ジメチルキナクリドン顔料分散液 35 部に対して、サーフィノール 465 を 0.25 部、1,5-ペンタンジオール 1.5 部、グリセリン 12 部、ポリオキシエチレン($\text{EO}=8$)ノニルフェニルエーテル 0.2 部、1-プロパノール 3 部、アンモニア 30% 水溶液 0.05 部、尿素 3 部、イオン交換水 4.5 部を攪拌しながら徐々に添加することにより、本実施例 10 のインク(マゼンタインク)を調製した。具体的な組成を以下に示す。

【0190】

実施例 10 (1) の表面処理ジメチルキナクリドン顔料(固形分として)・・・

	7.0%
スチレン-アクリル酸共重合体・・・・・・・・・・・・・・・・	0.7%
サーフィノール 465・・・・・・・・・・・・・・・・	2.0%
グリセリン・・・・・・・・・・・・・・・・	12.0%
ポリオキシエチレン($\text{EO}=8$)ノニルフェニルエーテル・・	0.2%
1,5-ペンタンジオール・・・・・・・・・・・・・・・・	5.0%
1-プロパノール・・・・・・・・・・・・・・・・	3.0%
アンモニア(30%水溶液)・・・・・・・・・・・・・・・・	0.4%
尿素・・・・・・・・・・・・・・・・	3.0%
イオン交換水・・・・・・・・・・・・・・・・	残量

(なお、インク組成中の表面処理ジメチルキナクリドン顔料、スチレン-アクリル酸共重合体、サーフィノール465、1,5-ペンタンジオール、アンモニア、及びイオン交換水は、表面処理ジメチルキナクリドン顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0191】

<実施例11>

(1) 表面処理顔料の作製：C. I. ピグメントレッド122

(表面処理工程)

本実施例11では、前記実施例10(1)で作製した表面処理ジメチルキナクリドン顔料をそのまま用いた。

【0192】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

前記実施例10(1)で作製した表面処理ジメチルキナクリドン顔料20部に対して、湿潤剤としてサーフィノール465(商品名、エアープロダクツ社製)5部と1,5-ペンタンジオール10部、樹脂としてアルカリ可溶性樹脂であるジョンクリル683(商品名、ジョンソンポリマー社製、スチレン-アクリル酸共重合体、 T_g :63°C, M_w :7300, AV :150)2部、中和剤としてアンモニア30%水溶液1部、イオン交換水62部を加え、ペイントシェーカー(ガラスビーズ使用;ビーズ充填率60%,メディア径1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が100nmになるまで分散して、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理ジメチルキナクリドン顔料分散液(表面張力;30mN/m)を得た。分散時間は約1時間であった。

本実施例11では、樹脂を分散処理工程時に添加することで、顔料分散液を作製した。

【0193】

(3) インクジェット記録用インクの調製

本実施例11では、前記実施例11(2)で作製した表面処理ジメチルキナクリ

ドン顔料分散液 35 部に対して、サーフィノール 465 を 0.25 部、1,5-ペンタンジオール 1.5 部、グリセリン 12 部、ポリオキシエチレン (EO=8) ノニルフェニルエーテル 0.2 部、1-プロパノール 3 部、アンモニア 30% 水溶液 0.05 部、尿素 3 部、イオン交換水 45 部を攪拌しながら徐々に添加することにより、本実施例 11 のインク (マゼンタインク) を調製した。具体的な組成を以下に示す。

【0194】

実施例 10 (1) の表面処理ジメチルキナクリドン顔料 (固形分として) . . .

	7.0%
ジョンクリル 683	0.7%
サーフィノール 465	2.0%
グリセリン	12.0%
ポリオキシエチレン (EO=8) ノニルフェニルエーテル . .	0.2%
1,5-ペンタンジオール	5.0%
1-プロパノール	3.0%
アンモニア (28% 水溶液)	0.4%
尿素	3.0%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理ジメチルキナクリドン顔料、ジョンクリル 683、サーフィノール 465、1,5-ペンタンジオール、アンモニア、及びイオン交換水は、表面処理ジメチルキナクリドン顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0195】

<実施例 12>

(1) 表面処理顔料の作製: C. I. ピグメントバイオレット 19

(表面処理工程)

粉碎処理により予め微粒化したキナクリドン顔料 (C. I. ピグメントバイオレット 19) 20 部をキノリン 500 部と混合し、マグネティックスターラーで充分攪拌混合した。得られた顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移

し、30 mmHg 以下に減圧しながら 120℃ に加熱し、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃ に温度制御した。次いで、スルホン化ピリジン錯体 20 部を加えて 8 時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄した後に水中に注ぎ、ろ過することで、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理キナクリドン顔料のスラリーを得た。

【0196】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

実施例 12(1) で得られた表面処理キナクリドン顔料 10 部に、湿潤剤としてサーフィノール 420 (エアープロダクツ社製) 3 部と 1, 2-ヘキサンジオール 5 部、樹脂として前記合成例 2 で作製したビニルポリマー 2 (T_g : 100℃, M_w : 10000, AV : 32) の 50% 水分散体 60 部、中和剤としてトリイソプロパノールアミン 3 部、サーフィノール 420 の溶解助剤として 2-ピロリドン 5 部、イオン交換水 14 部を加えペイントシェーカー(ガラスビーズ使用; ビーズ充填率 60%, メディア径 1.7mm) を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が 95 nm になるまで分散して硫黄含有分散性付与基を導入した表面処理キナクリドン顔料分散液(表面張力; 31 mN/m)を得た。分散時間は約 1 時間であった。

本実施例 12 では、樹脂を分散処理工程時に添加することで、顔料分散液を作製した。

【0197】

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例 12(2) で得られた表面処理キナクリドン顔料分散液 20 部に対して、サーフィノール 420 (エアープロダクツ社製) 0.4 部、1, 2-ヘキサンジオール 1.4 部、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 3 部、グリセリン 10 部、トリエチレングリコール 5 部、イオン交換水 60.2 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本実施例 12 のインク(マゼンタインク)を得た。具体的なインク組成を以下に示す。

【0198】

実施例 12(1)の表面処理キナクリドン顔料(固形分として)・・・

	2.0%
ビニルポリマー 2 (固形分として)	6.0%
サーフィノール 420	1.0%
1, 2-ヘキサンジオール	2.4%
2-ピロリドン	1.0%
トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル ..	3.0%
グリセリン	10.0%
トリエチレングリコール	5.0%
トリイソプロパノールアミン	0.6%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理キナクリドン顔料、ビニルポリマー 2、サーフィノール 420、1, 2-ヘキサンジオール、2-ピロリドン、トリイソプロパノールアミン、及びイオン交換水は表面処理キナクリドン顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0199】

<実施例 13>

(1) 表面処理顔料の作製: C. I. ピグメントイエロー 128

(表面処理工程)

縮合アゾイエロー顔料(C. I. ピグメントレッド 128) 20部をキノリン 500部と混合し、アイガーモータミル M250 型(アイガー・ジャパン社製)でビーズ充填率 70% 及び回転数 5000 r.p.m. の条件下で 2 時間整粒分散させ、整粒分散終了した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30 mmHg 以下に減圧しながら、120℃ に加熱し系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃ に温度制御した。次いで、反応剤としてスルホン化ピリジン錯体 20部を加えて 4 時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄してから水中に注ぎ、濾過することで、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理縮合アゾイエロー顔料のスラリーを得た。

【0200】

(2) 分散液の作製 (分散処理工程)

本実施例 13 (1) で得られた表面処理縮合アゾイエロー顔料 5 部に、湿潤剤としてアセチレノール EO (川研ファインケミカル社製) 0.1 部とジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 10 部、樹脂としてアルカリ可溶性樹脂のジョンクリル B-36 (商品名、ジョンソンポリマー社製、スチレン-アクリル酸共重合体、 $T_g: 65^{\circ}\text{C}$, $M_w: 6800$, $AV: 250$) 5 部とジョンクリル 586 (商品名、ジョンソンポリマー社製、 $T_g: 63^{\circ}\text{C}$, $M_w: 3100$, $AV: 105$) 5 部、中和剤として水酸化ナトリウム 2 部、イオン交換水 72.9 部を加え、ペイントシェーカー (ガラスビーズ使用; ビーズ充填率 60%, メディア径 1.7mm) を使用して顔料の平均粒子径 (二次粒子径) が 110 nm になるまで分散して硫黄含有分散性付与基を導入した表面処理縮合アゾイエロー顔料分散液 (表面張力; 39 mN/m) を得た。分散時間は約 3 時間であった。

本実施例 13 では、樹脂を分散処理工程時に添加することにより、顔料分散液を作製した。

【0201】

(3) インクジェット記録用インクの調製

本実施例 13 では、前記実施例 13 (2) で得られた表面処理縮合アゾイエロー顔料分散液 60 部に対して、アセチレノール EH (川研ファインケミカル社製) 0.5 部、グリセリン 5 部、テトラエチレングリコール 10 部、イオン交換水 24.5 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本実施例 13 のインク (イエローインク) を得た。具体的なインク組成を以下に示す。

【0202】

実施例 13 (1) の表面処理縮合アゾイエロー顔料 (固形分として) . . .

	3.0%
アセチレノール EO	0.06%
アセチノール EH	0.5%
ジョンクリル B-36	3.0%
ジョンクリル 586	3.0%

ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	6.0%
グリセリン	5.0%
テトラエチレングリコール	10.0%
水酸化ナトリウム	1.2%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理縮合アゾイエロー顔料、ジョンクリル B-36、ジョンクリル 586、アセチレノール EO、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、水酸化ナトリウム、及びイオン交換水は、表面処理縮合アゾイエロー顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0203】

<実施例 14>

(1) 表面処理顔料の作製：カーボンブラック

(表面処理工程)

カーボンブラック顔料(デグサ社製「スペシャルブラック 4」)25部をスルホラン250部中に混合し、アイガーモーターミルM250型(アイガー・ジャパン社製)で、ビーズ充填率70%及び回転数5000rpmの条件下で1時間整粒分散し、整粒分散した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30mmHg以下に減圧しながら、120℃に加熱して、系内に含まれる水分をできるだけ留去したのち、150℃に温度制御した。次いで、三酸化硫黄25部を加えて6時間反応させ、反応終了後、過剰なスルホランで数回洗浄した後に水中に注ぎ、ろ過することで、スルフィン酸(SO_2^-)基あるいはスルホン酸(SO_3^-)基等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理カーボンブラック顔料のスラリーを得た。

【0204】

本実施例14では、更に前記表面処理カーボンブラック顔料に高分子物質としてポリエチレングリコール(M_w :5000)を導入した。

水400部にp-アミノ安息香酸エチル5部、濃硝酸3部を添加して攪拌しながら5℃に冷却した。この懸濁液に上記表面処理カーボンブラック顔料を添加し、水50部、亜硝酸ナトリウム2部からなる水溶液をゆっくり添加して10時間

攪拌し、水洗と濾過を繰り返すことで、更にフェニル基を介してカルボン酸エチル基を導入した表面処理カーボンブラック顔料のスラリーを得た。

次に、ポリエチレングリコール(Mw:5000)40部とジアザビシクロウンデセン(DBU)0.5部をエタノール200部に溶かし、上記で合成した表面処理カーボンブラック顔料をゆっくり添加攪拌した。混合物のpHを10に調製して24時間還流した後、得られた混合物をエタノールによる洗浄、濾過を繰り返して、最終的に硫黄含有分散性付与基を表面に直接導入し、更にフェニル基を介してポリエチレンオキシドプロピレンオキシドベンズアミドを導入した表面処理カーボンブラック顔料を得た。

【0205】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

実施例14(1)で得られた表面処理カーボンブラック30部に、湿潤剤としてサーフィノール465(エアープロダクツ社製)2部、樹脂として前記合成例1で作製したビニルポリマー1(Tg:130°C, Mw:10000, AV:53)の50%水分分散体6部、中和剤としてジエタノールアミン2部、イオン交換水60部を加えペイントシェーカー(ガラスビーズ使用;ビーズ充填率60%,メディア径1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が100nmになるまで分散して硫黄含有分散性付与基を導入した表面処理カーボンブラック顔料分散液(表面張力;30mN/m)を得た。分散時間は約1時間であった。

本実施例14では、樹脂を分散処理工程時に添加することにより、顔料分散液を作製した。

【0206】

(3) インクジェット記録用インクの調製

前記実施例14(2)で得られた表面処理カーボンブラック顔料分散液20部に対して、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル10部、グリセリン15部、イオン交換水55部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本実施例14のインク(ブラックインク)を得た。具体的なインク組成を以下に示す。

【0207】

実施例 14(1)の表面処理カーボンプラック顔料(固形分として)・・・

	6.0%
ビニルポリマー 1 (固形分として)	0.6%
サーフィノール 465	0.4%
ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル ..	10.0%
グリセリン	15.0%
ジエタノールアミン	0.4%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理カーボンプラック顔料、ビニルポリマー 1、サーフィノール 465、ジエタノールアミン、及びイオン交換水は、表面処理カーボンプラック顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0208】

<実施例 15>

(1) 表面処理顔料の作製: C. I. ピグメントレッド 177

(表面処理工程)

粉碎処理により予め微粒化したジアントラキノリルレッド顔料(C. I. ピグメントレッド 177) 25部をキノリン 480部と混合し、マグネティックスターラーで充分攪拌混合した。得られた顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30 mmHg 以下に減圧しながら 120℃ に加熱し、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃ に温度制御した。次いで、スルホン化ピリジン錯体 20部を加えて 8時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄した後に水中に注ぎ濾過することで、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理ジアントラキノリルレッド顔料を得た。

【0209】

本実施例 15では、更に前記表面処理ジアントラキノリルレッド顔料に高分子物質としてポリエチレングリコール(M_w :2000)を導入した。

水 450部に p-アミノ安息香酸エチル 5部、濃硝酸 3部を添加して攪拌しながら 5℃ に冷却した。この懸濁液に上記表面処理ジアントラキノリルレッド顔料

を添加し、水50部、亜硝酸ナトリウム2部からなる水溶液をゆっくり添加して10時間攪拌し、水洗と濾過を繰り返すことで、更にフェニル基を介してカルボン酸エチル基を導入した表面処理ジアントラキノリルレッド顔料のスラリーを得た。

次に、ポリエチレングリコール(Mw:2000)35部とジアザビシクロウンデセン(DBU)0.4部をエタノール200部に溶かし、上記で合成した表面処理ジアントラキノリルレッド顔料をゆっくり添加攪拌した。混合物のpHを10に調整して24時間還流した後、得られた混合物をエタノールによる洗浄、濾過を繰り返して、最終的に硫黄含有分散性付与基を表面に直接導入し、更にフェニル基を介してポリエチレンオキシドプロピレンオキシドベンズアミドを導入した表面処理ジアントラキノリルレッド顔料を得た。

【0210】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

前記実施例15(1)で得られた表面処理ジアントラキノリルレッド顔料20部に、湿潤剤としてサーフィノール420(エアープロダクツ社製)3部と1,2-ヘキサンジオール5部、樹脂としてアルカリ可溶性樹脂であるジョンクリル682(商品名、ジョンソンポリマー社製、スチレン-アクリル酸共重合体、Tg:57°C, Mw:1600, AV:235)4部、中和剤としてトリイソプロパノールアミン5部、サーフィノール420の溶解助剤として2-ピロリドン5部、イオン交換水58部を加えペイントシェーカー(ガラスビーズ使用;ビーズ充填率60%,メ径1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が95nmになるまで分散して硫黄含有分散性付与基を導入した表面処理ジアントラキノリルレッド顔料分散液(表面張力;31mN/m)を得た。分散時間は約1時間であった。

本実施例15では、樹脂を分散処理工程時に添加することにより、顔料分散液を作製した。

【0211】

(3) インクジェット記録用インクの調製

前記実施例15(2)で得られた表面処理ジアントラキノリルレッド顔料分散液

30部に対して、1, 2-ヘキサンジオール1部、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル3部、グリセリン10部、トリエチレングリコール5部、イオン交換水51部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本発明による実施例15のインク(マゼンタインク)を得た。具体的なインク組成を以下に示す。

【0212】

実施例15(1)の表面処理ジアントラキノリルレッド顔料

(固形分として)	6.0%
ジョンクリル682	1.2%
サーフィノール420	0.9%
1, 2-ヘキサンジオール	2.5%
2-ピロリドン	1.0%
トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	3.0%
グリセリン	10.0%
トリエチレングリコール	5.0%
トリイソプロパノールアミン	1.5%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理ジアントラキノリルレッド顔料、ジョンクリル682、サーフィノール420、1, 2-ヘキサンジオール、2-ピロリドン、トリイソプロパノールアミン、及びイオン交換水は表面処理ジアントラキノリルレッド顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0213】

<実施例16>

(1) 表面処理顔料の作製：カーボンブラック

(表面処理工程)

カーボンブラック(デグサ社製「FW-18」)35部を水1,000部中に混合してボールミルにて粉碎した。この粉碎原液に次亜塩素酸ナトリウム400部を加え、90~110℃で10時間攪拌した。水洗と濾過を繰り返して、カルボン酸基を直接顔料表面に導入した表面処理カーボンブラック顔料のスラリーを得た。

【0214】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

前記実施例16(1)で得られた表面処理カーボンブラック15部に、湿潤剤としてサーフィノール465(エアープロダクツ社製)1.5部、樹脂としてアルカリ可溶性樹脂であるジョンクリル68(商品名、ジョンソンポリマー社製、スチレン-アクリル酸共重合体、 $T_g: 70^\circ\text{C}$, $M_w: 10000$, $AV: 195$)5部、中和剤として水酸化ナトリウム1.5部、イオン交換水77部を加えペイントシェーカー(ガラスビーズ使用; ビーズ充填率60%, メディア径1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が100nmになるまで分散してカルボキシル基を導入した表面処理カーボンブラック顔料分散液(表面張力; 35mN/m)を得た。分散時間は約1時間であった。

本実施例16では、樹脂を分散処理工程時に添加することにより、顔料分散液を作製した。

【0215】

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例16(2)で得られた表面処理カーボンブラック顔料分散液40部に対して、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル10部、グリセリン10部、チオジグリコール5部、トリエタノールアミン0.2部、イオン交換水34.8部を攪拌しながら徐々に加えることにより、実施例16のインク(ブラックインク)を得た。具体的なインク組成を以下に示す。

【0216】

実施例16(1)の表面処理カーボンブラック顔料(固形分として)・・・

	6.0%
ジョンクリル68	2.0%
サーフィノール465	0.6%
ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	10.0%
グリセリン	10.0%
チオジグリコール	5.0%

水酸化ナトリウム	0.6%
トリエタノールアミン	0.2%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理カーボンプラック顔料、ジョンクリル68、サーフィノール465、水酸化ナトリウム、及びイオン交換水は、表面処理カーボンプラック顔料分散液に添加しているものも含む。)

【0217】

<実施例17>

(1) 表面処理顔料の作製：カーボンプラック

(表面処理工程)

カーボンプラック(デグサ社製「FW-200」)20部を水200部中に混合してボールミルにて粉碎した。この粉碎原液にp-アミノベンゼンスルホン酸7部と硝酸3部を加えて75℃で数時間攪拌した。ここに20%亜硝酸ナトリウム水溶液を加え、更に1時間攪拌した。水洗と濾過を繰り返して、フェニル基を介してカルボキシル基を導入した表面処理カーボンプラック顔料のスラリーを得た。

【0218】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

前記実施例17(1)で得られた表面処理カーボンプラック顔料20部に、湿潤剤としてフロラード430(住友スリーエム社製)2部とエチレングリコールモノエチルエーテル5部、樹脂としてアルカリ可溶性樹脂であるアクリル酸-メタクリル酸エステル(T_g:75℃, M_w:2500, A_V:200)5部と前記合成例1で作製したビニルポリマー1(T_g:130℃, M_w:10000, A_V:53)の50%水分散体5部、中和剤としてジエタノールアミン4部、イオン交換水59部を加えペイントシェーカー(ガラスベース使用; ベース充填率60%, メディア径1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が110nmになるまで分散して表面処理カーボンプラック顔料分散液(表面張力; 25mN/m)を得た。分散時間は約1時間30分であった。

本実施例 17 では、樹脂を分散処理工程時に添加することにより、顔料分散液を作製した。

【0219】

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例 17 (2) で得られた表面処理カーボンブラック顔料分散液 30 部に対して、エチレングリコールモノエチルエーテル 3.5 部、サーフィノール TG (商品名、エアプロダクツ社製) 0.5 部、2-ピロリドン 8 部、グリセリン 15 部、イオン交換水 43 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、実施例 17 のインク (ブラックインク) を得た。具体的なインク組成を以下に示す。

【0220】

実施例 17 (1) の表面処理カーボンブラック顔料 (固形分として) . . .

	6.0%
アクリル酸-メタクリル酸エステル	1.5%
ビニルポリマー 1 (固形分として)	0.75%
フロラード 430	0.6%
サーフィノール TG	0.5%
2-ピロリドン	8.0%
エチレングリコールモノエチルエーテル	5.0%
グリセリン	15.0%
ジエタノールアミン	1.2%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理カーボンブラック顔料、アクリル酸-メタクリル酸エステル、ビニルポリマー 1、フロラード 430、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエタノールアミン、及びイオン交換水は、表面処理カーボンブラック顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0221】

<実施例 18>

(1) 表面処理顔料の作製: C. I. ピグメントグリーン 7

(表面処理工程)

粉碎処理により予め微粒化したフタロシアニングリーン顔料(C. I. ピグメントグリーン 7) 20部を p-アミノベンゼンスルホン酸 5部と混合して 70℃ に加熱した。この混合物に水 80部と亜硝酸ナトリウム 2部の水溶液を急速に加えて顔料スラリーとした。得られたスラリーに塩化水素水溶液を pH が 2 になるまで加えて一時間攪拌し、水洗と濾過を繰り返してフェニル基を介してスルホン酸基を導入した表面処理フタロシアニンググリーン顔料のスラリーを得た。

【0222】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

前記実施例 18(1)で得られた表面処理フタロシアニンググリーン顔料 15部に、湿潤剤として FZ-2161(商品名、日本ユニカー社製) 3部とジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 2部、中和剤としてモノエタノールアミン 2部、イオン交換水 18部を加えペイントシェーカー(ジルコニアビーズ使用; ビーズ充填率 60%, メディア径 1.7mm)を使用して、顔料の平均粒子径(二次粒子径)が 110nm になるまで分散した。分散時間は約 1 時間であった。

(樹脂の添加)

上記の分散液からジルコニアビーズを取り出し、分散液を攪拌しつつ、そこへ樹脂として前記合成例 2 で作製したビニルポリマー 2 (Tg: 100℃、Mw: 10000, AV: 32) の 50% 水分散体 60部を徐々に添加して攪拌混合することにより、フェニル基を介してスルホン酸基を導入した表面処理フタロシアニンググリーン顔料分散液(表面張力; 29mN/m)を得た。

本実施例 18 では、樹脂を分散処理工程後に添加することにより、顔料分散液を作製した。

【0223】

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例 18(2)で得られた表面処理フタロシアニンググリーン顔料分散液 20部に対して、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 1.6部、2-ピロリドン 5部、グリセリン 10部、エチレングリコール 5部、イオン交換水 58.4部を攪拌しながら徐々に加えることにより、実施例 11 のインクを得た。具

体的なインク組成を以下に示す。

【0224】

実施例 18(1)の表面処理フタロシアニングリーン顔料(固形分として)・・

	3.0%
ビニルポリマー 2 (固形分として)	6.0%
FZ-2161	0.6%
ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	2.0%
2-ピロリドン	5.0%
グリセリン	10.0%
エチレングリコール	5.0%
モノエタノールアミン	0.4%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理フタロシアニングリーン顔料、ビニルポリマー 2、FZ-2161、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、モノエタノールアミン、及びイオン交換水は、表面処理フタロシアニングリーン顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0225】

<実施例 19>

(1) 表面処理顔料の作製: C. I. ピグメントブラウン 32

(表面処理工程)

本実施例 19(1)では、顔料としてベンズイミダゾロンブラウン顔料(C. I. ピグメントブラウン 32)を用いる以外は、前記実施例 18(1)と全く同様にしてフェニル基を介してスルホン酸基を導入した表面処理ベンズイミダゾロンブラウン顔料を得た。

【0226】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

実施例 19(1)で得られた表面処理ベンズイミダゾロンブラウン顔料 30 部に、湿潤剤としてトリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 10 部、樹脂

としてアルカリ可溶性樹脂であるジョンクリル 680 (商品名、ジョンソンポリマー社製、スチレン-アクリル酸共重合体、 $T_g: 60^\circ\text{C}$, $M_w: 3900$, $AV: 215$) 3 部、中和剤としてトリエタノールアミン 5 部、イオン交換水 52 部を加えペイントシェーカー (ジルコニアビーズ使用; ビーズ充填率 60%, メディア径 1.7 mm) を使用して顔料の平均粒子径 (二次粒子径) が 120 nm になるまで分散して表面処理ベンズイミダゾロンブラウン顔料分散液 (表面張力; 39 mN/m) を得た。分散時間は約 2 時間であった。

本実施例 19 では、樹脂を分散処理工程時に添加することにより、顔料分散液を作製した。

【0227】

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例 19 (2) で得られた表面処理ベンズイミダゾロンブラウン顔料分散液 20 部に対して、サーフィノール 465 (エアープロダクツ社製) 1 部、グリセリン 15 部、イオン交換水 64 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、実施例 19 のインクを得た。具体的なインク組成を以下に示す。

【0228】

実施例 19 (1) の表面処理ベンズイミダゾロンブラウン顔料

(固形分として)	6.0%
ジョンクリル 680	0.6%
サーフィノール 465	1.0%
トリエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル	2.0%
グリセリン	15.0%
トリエタノールアミン	1.0%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理ベンズイミダゾロンブラウン顔料、ジョンクリル 680、トリエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテル、トリエタノールアミン、及びイオン交換水は、表面処理顔料ベンズイミダゾロンブラウン分散液として添加している部分も含む。)

【0229】

<実施例 20>

(1) 表面処理顔料の作製: C. I. ピグメントレッド 149

(表面処理工程)

粉碎処理により予め微粒化したペリレンスカーレッド顔料(C. I. ピグメントレッド 149) 50部を p-アミノ安息香酸 6部と混合した。この混合物に濃硝酸 1.5部、水 200部を加えて 5℃に冷却し、更に亜硝酸ナトリウム 1.2部と水 50部からなる水溶液をゆっくり添加攪拌した。次に、この混合物を 70℃で 8時間加熱攪拌して反応させた後、水洗と濾過を繰り返して、顔料スラリーを得た。

上記顔料スラリーに、更に p-アミノ安息香酸エチル 6部、濃硝酸 1.5部、亜硝酸ナトリウム 1.2部、水 200部を加えて上記と同様に反応させ、水洗と濾過を繰り返すことで、フェニル基を介してカルボン酸及びカルボン酸エチル基を導入した表面処理ペリレンスカーレッド顔料のスラリーを得た。

【0230】

次に、本実施例 20では、更に前記表面処理ペリレンスカーレッド顔料に高分子物質としてポリエチレングリコール(Mw:2000)を導入した。

まず、ポリエチレングリコール(Mw:2000) 40部とジアザビスクロウンデセン(DBU) 0.3部をエタノール 100部に溶かし、上記で合成した表面処理ペリレン顔料をゆっくり添加攪拌した。続いて、混合物の pHを 10に調製して 24時間還流した。

得られた混合物をエタノールによる洗浄、濾過を繰り返して、最終的に、フェニル基を介して、カルボン酸とポリエチレンオキシドプロピレンオキシドベンズアミドを導入した表面処理ペリレンスカーレッド顔料を得た。

【0231】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

実施例 20(1)で得られた表面処理ペリレンスカーレッド顔料 20部に、湿潤剤としてサーフィノール 61(エアープロダクツ社製) 1部とサーフィノール 465(エアープロダクツ社製) 1部とプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテ

ル 2 部、樹脂としてアルカリ可溶性樹脂であるジョンクリル 682 (商品名、ジョンソンポリマー社製、スチレン-アクリル酸共重合体、 $T_g: 57^\circ\text{C}$, $M_w: 1600$, $AV: 235$) 2 部、中和剤としてトリエタノールアミン 3 部、及びイオン交換水 63.8 部を加えペイントシェーカー (ガラスビーズ使用; ビーズ充填率 60%, メディア径 1.7mm) を使用して、顔料の平均粒子径 (二次粒子径) が 95 nm になるまで分散した。分散時間は約 1 時間であった。

(樹脂の添加)

得られた分散液からガラスビーズを取り出し、分散液を攪拌しつつ、そこへ前記合成例 1 で作製したビニルポリマー 1 ($T_g: 130^\circ\text{C}$, $M_w: 10000$, $AV: 53$) の 50% 水分散体 7.2 部を加えて攪拌混合することにより、表面処理ペリレンスカーレット顔料分散液 (表面張力; 31 mN/m) を得た。

本実施例 20 では、樹脂を分散処理工程時及び工程後に添加することで、顔料分散液を作製した。

【0232】

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例 20 (2) で得られた表面処理ペリレンスカーレット顔料分散液 20 部に対して、サーフィノール TG (商品名、エアプロダクツ社製) 0.4 部、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 1.6 部、2-ピロリドン 5 部、グリセリン 5 部、ジエチレングリコール 10 部、イオン交換水 58 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、実施例 20 のインクを得た。具体的なインク組成を以下に示す。

【0233】

実施例 20 (1) の表面処理ペリレンスカーレット顔料 (固形分として) . . .

	4.0%
ジョンクリル 682	0.4%
ビニルポリマー 1 (固形分として)	3.6%
サーフィノール 61	0.2%
サーフィノール 465	0.2%
サーフィノール TG	0.4%

プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル . . .	2.0%
2-ピロリドン	5.0%
グリセリン	5.0%
ジエチレングリコール	10.0%
トリエタノールアミン	0.6%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理ペリレンスカーレット顔料、ジョンクリル 682、ビニルポリマー 1、サーフィノール 61、サーフィノール 465、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエタノールアミン、及びイオン交換水は、表面処理ペリレンスカーレット顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0234】

<実施例 21>

(1) 表面処理顔料の作製: C. I. ピグメントオレンジ 36

(表面処理工程)

粉碎処理により予め微粒化したベンズイミダゾロンオレンジ顔料(C. I. ピグメントオレンジ 36) 20部を p-アミノ-N-エチルピリジニウムブロマイド 62部とを水 150部中に混合・分散させ、これに硝酸 32部を滴下し、75℃で5分撹拌した。亜硝酸ナトリウムの水溶液を加え、更に2時間撹拌した。水洗と濾過を繰り返した後、水洗と濾過を繰り返してフェニル基を介してN-エチルピリジル基を導入した表面処理ベンズイミダゾロンオレンジ顔料のスラリーを得た。

【0235】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

実施例 21(1)で得られた表面処理ベンズイミダゾロンオレンジ顔料 50部に、湿潤剤としてハイテノール N07 (第一工業製薬社製) 1部、樹脂としてアルカリ可溶性樹脂であるジョンクリル 586 (商品名、ジョンソンポリマー社製、スチレン-アクリル酸共重合体、T_g:63℃, Mw:3100, AV:105) 10部、中

和剤としてトリエタノールアミン 8 部、イオン交換水 31 部を加えペイントシェーカー(ジルコニアビーズ使用; ビーズ充填率 60%, メディア径 1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が 110 nm になるまで分散して表面処理ベンズイミダゾロンオレンジ顔料分散液(表面張力; 39 mN/m)を得た。分散時間は約 3 時間であった。

本実施例 21 では、樹脂を分散処理工程時に添加することにより、顔料分散液を作製した。

【0236】

(3) インクジェット記録用インクの調製

実施例 21(2)で得られた表面処理ベンズイミダゾロンオレンジ顔料分散液 10 部に対して、サーフィノール 465 (エアープロダクツ社製) 1 部、グリセリン 15 部、イオン交換水 74 部を攪拌しながら徐々に加えることにより、本実施例 21 のインクを得た。具体的なインク組成を以下に示す。

【0237】

実施例 21(1)の表面処理ベンズイミダゾロンオレンジ顔料

(固形分として)	5.0%
ジョンクリル 586	1.0%
サーフィノール 465	1.0%
ハイテノール N07	0.1%
グリセリン	15.0%
トリエタノールアミン	0.5%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理ベンズイミダゾロンオレンジ顔料、ジョンクリル 586、ハイテノール N07、トリエタノールアミン、及びイオン交換水は、表面処理顔料ベンズイミダゾロンオレンジ分散液として添加している部分も含む。)

【0238】

<比較例 1>

(1) 表面処理顔料の作製: カーボンブラック

(表面処理工程)

本比較例 1 では、表面処理顔料として、前記実施例 1 (1) で作製した表面処理カーボンブラック顔料をそのまま用いた。

【0239】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

前記実施例 1 (1) で得られた表面処理カーボンブラック顔料 20 部に、湿潤剤としてサーフィノール 465 (商品名、エアープロダクツ社製) 2.5 部、中和剤としてトリエタノールアミン 12.5 部、イオン交換水 65 部を加え、ペイントシェーカー (ガラスビーズ使用; ビーズ充填率 60%, メディア径 1.7mm) を使用して顔料の平均粒子径 (二次粒子径) が 100 nm になるまで分散して、スルフィン酸基 (SO_2^-) あるいはスルホン酸基 (SO_3^-) 等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理カーボンブラック顔料分散液 (表面張力; 38 mN/m) を得た。分散時間は約 1 時間であった。

本比較例 1 では、樹脂を添加せずに顔料分散液を作製した。

【0240】

(3) インクジェット記録用インクの調製

本比較例 1 では、前記比較例 1 (2) で得た表面処理カーボンブラック顔料分散液 40 部に対して、トリエチレングリコールモノ n-ブチルエーテル 10 部、グリセリン 15 部、1,5-ペンタンジオール 2.5 部、イオン交換水 32.5 部を、攪拌しながら徐々に加えることにより、本比較例 1 のインク (ブラックインク) を得た。具体的な組成を以下に示す。

【0241】

実施例 1 (1) の表面処理カーボンブラック顔料 (固形分として) . . .

	8.0%
サーフィノール 465	1.0%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル . .	10.0%
グリセリン	15.0%
1,5-ペンタンジオール	2.5%

トリエタノールアミン・・・・・・・・・・・・・・ 5.0%

イオン交換水・・・・・・・・・・・・・・ 残量

(なお、インク組成中の表面処理カーボンプラック顔料、サーフィノール465、トリエタノールアミン、及びイオン交換水は、表面処理カーボンプラック顔料分散液として添加している部分も含む。)

本比較例1では、樹脂を添加せずにインクを調製した。

【0242】

<比較例2>

(1) 表面処理顔料の作製：C. I. ピグメントブルー15：3

(表面処理工程)

本比較例2では、表面処理顔料として、前記実施例4(1)で作製した表面処理フタロシアニンブルー顔料をそのまま用いた。

【0243】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

前記実施例4(1)で得られた表面処理フタロシアニンブルー顔料20部に、樹脂としてアルカリ可溶性樹脂であるアクリル酸メチルーメタクリル酸共重合体($T_g: 35^\circ\text{C}$, $M_w: 2000$, $AV: 110$)5部、中和剤としてモノエタノールアミン5部、イオン交換水70部を加え、ペイントシェーカー(ガラスビーズ使用；ビーズ充填率60%，メディア径1.7mm)を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が130nmになるまで分散して、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液(表面張力；56mN/m)を得た。分散時間は約3時間であった。

本比較例2では、分散処理工程時に湿潤剤を添加せずに、顔料分散液を作製した。

【0244】

(3) インクジェット記録用インクの調製

本比較例2では、前記比較例2(2)で調製した表面処理フタロシアニンブルー

顔料分散液 30 部に対して、サーフィノール 465 を 0.8 部、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 7.5 部、グリセリン 10 部、1,2-ヘキサンジオール 5 部、トリスヒドロキシメチルアミノメタン 0.2 部、ヘキサクロロフェン 0.03 部、イオン交換水 47.07 部を、攪拌しながら徐々に添加することにより、本比較例 2 のインク(シアンインク)を調製した。

具体的な組成を以下に示す。

【0245】

実施例 4(1)の表面処理フタロシアニンブルー顔料(固形分として)・・・

	6.0%
アクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体	1.5%
サーフィノール 465	0.8%
ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	7.5%
グリセリン	10.0%
1,2-ヘキサンジオール	5.0%
モノエタノールアミン	1.5%
トリスヒドロキシメチルアミノメタン	0.2%
ヘキサクロロフェン	0.03%
イオン交換水	残量

(なお、インク組成中の表面処理フタロシアニンブルー顔料、アクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体、モノエタノールアミン、及びイオン交換水は、表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液として添加している部分も含む。)

【0246】

<比較例 3>

(1) 表面処理顔料の作製: C. I. ピグメントブルー 15:3

(表面処理工程)

本比較例 3 では、前記実施例 4(1)で作製した表面処理フタロシアニンブルー顔料をそのまま用いた。

【0247】

(2) 顔料分散液の作製

(分散処理工程)

前記実施例 4 (1) で得られた表面処理フタロシアニンブルー顔料 15 部に、中和剤としてモノエタノールアミン 2 部、イオン交換水 83 部を加え、ペイントシェーカー(ガラスビーズ使用; ビーズ充填率 60%, メディア径 1.7mm) を使用して顔料の平均粒子径(二次粒子径)が 100 nm になるまで分散して、スルフィン酸基(SO_2^-)あるいはスルホン酸基(SO_3^-)等の硫黄含有分散性付与基を顔料表面に直接導入した表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液(表面張力; 70 mN/m)を得た。分散時間は約 12 時間であった。

本比較例 3 では、分散処理工程時に湿潤剤を添加せず、更に樹脂も添加せずに顔料分散液を作製した。

【0248】

(3) インクジェット用インクの調製

本比較例 3 では、前記実施例 4 (1) で作製した顔料分散液を用い、特開平 10-110129 号公報に記載と同じ組成のインクを調製した。具体的な組成を以下に示す。

実施例 4 (1) の表面処理フタロシアニンブルー顔料(固形分として) . . .

3.0%

ジョンクリル 61J (商品名、ジョンソンポリマー株式会社製、スチレン-アクリル酸共重合体、30.5%水溶液、 T_g : 70°C, M_w : 10000,

AV: 195) 0.1%

モノエタノールアミン 0.1%

グリセリン 10.0%

N-メチル-2-ピロリドン 1.0%

1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン 0.3%

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.03%

イオン交換水 残量

(なお、インク組成中の表面処理フタロシアニンブルー顔料、モノエタノールアミン及びイオン交換水は、前記比較例 3 (2) で作製した表面処理フタロシアニンブルー顔料分散液として添加している部分も含む。)

本比較例 3 のインクは、樹脂に対して親和性があり、かつインクに浸透を付与する湿潤剤・浸透剤を添加せずに調製した。

【0249】

<実施例 22>

本実施例 22 では、前記実施例 3 のインク(ブラック色)、前記実施例 4 のインク(シアン色)、前記実施例 8 のインク(イエロー色)及び前記実施例 10 のインク(マゼンタ色)を用いて、以下に述べるインクの評価と同様なプリンタを用いて、フルカラー画像を印字した。

【0250】

<実施例 23>

本実施例 23 では、前記実施例 1 のインク(ブラック色)、前記実施例 5 のインク(シアン色)、前記実施例 9 のインク(イエロー色)及び前記実施例 11 のインク(マゼンタ色)を用いて、以下に述べるインクの評価と同様なプリンタを用いて、フルカラー画像を印字した。

【0251】

<比較例 4>

本比較例 4 では、前記実施例 3 のインク(ブラック色)、前記比較例 3 のインク(シアン色)、前記実施例 8 のインク(イエロー色)及び前記実施例 10 のインク(マゼンタ色)を用いて、以下に述べるインクの評価と同様なプリンタを用いて、フルカラー画像を印字した。

【0252】

以上述べた、実施例 1～21、比較例 1～3 で得られた顔料分散液及びインクを用いて、以下に示す評価を行った。

【0253】

「顔料分散液、インクの保存安定性」

実施例 1～21、比較例 1～3 で得られた顔料分散液、インクをガラス製のサンプルビンに入れ、それぞれ 60℃/1週間、-20℃/1週間放置して、放置前後における顔料分散液、インクの発生異物及び沈降物について調べた。

異物の評価は 5 μ m 綾畳みフィルターでインクを濾過後、顕微鏡によりフィル

ター上に残っている異物量を観察することで行い、沈澱物についてはサンプルビンの底部を目視で観察した。その結果を以下に示す基準で評価した。

評価A：異物及び沈澱物の発生がない。

評価B：異物あるいは沈澱物の発生がわずかにあるが、実使用上問題のないレベル。

評価C：異物あるいは沈澱物の発生が若干あるが、実使用可能なレベル。

評価D：異物及び沈澱物の発生が著しく、実使用不可のレベル。

【0254】

「印字評価」

実施例1～21、比較例1～3で調製したインク及び実施例22、23と比較例4のインクセットとセイコーエプソン社製のインクジェット記録方式プリンタEM-900Cを使用して、記録媒体として専用光沢紙、専用光沢フィルム（以上、セイコーエプソン社製）のそれぞれの紙に対する印字試験を行った。その印字物、及び印字状況を以下に示す方法と基準で評価した。

【0255】

①にじみ

前述した記録媒体の印字物について、にじみの状況を目視で観察した。そして以下に示す基準で評価した。

評価A：にじみが認められない。

評価B：単色、あるいは2色以上インクが重なったり接したりするフルベタ部で、にじんている部分がある。

評価C：単色、あるいは2色以上インクが重なったり接したりする濃色部で、にじんている部分がある。

評価D：淡色部でもにじみが目立つ。

【0256】

②定着性

前述した記録媒体の印字物を印字後室温にて10分間放置し、その後、画像部分を指で擦った時の“画像の乱れ”について、目視で確認した。そして、以下に示す基準で評価した。

評価A: 乱れが認められない。

評価B: 単色、あるいは2色以上インクが重なるフルベタ部分で、乱れる部分がある。

評価C: 単色、あるいは2色以上インクが重なる濃色部で、乱れる部分がある。

評価D: 淡色部でも、乱れが目立つ。

【0257】

③光沢性

前述した光沢メディアの印字物について、“光沢性の状況”を目視で観察した。そして、以下に示す基準で評価した。

評価A: いずれの光沢メディアにおいても、画像の全領域において一様な光沢性を有する。

評価B: 単色、あるいは2色以上インクが重なるフルベタ部分で一部ざらつきのある光沢メディアがある。

評価C: 単色あるいは2色以上インクが重なる濃色部で、少しざらつきのある光沢メディアがある。

評価D: 淡色画像部でも、ざらつきが目立つ光沢メディアがある。

【0258】

④吐出性

前述の印字試験を行っている時の“インクの吐出状況”を目視で観察した。そして、以下に示す基準で評価した。

評価A: ドット抜け、飛行曲がり等の不具合がない。

評価B: わずかにドット抜け、飛行曲がり等の不具合があるが、クリーニング1回で正常に復帰する。

評価C: ドット抜け、飛行曲がり等の不具合があるが、クリーニング3回以内で正常に復帰する。

評価D: ドット抜け、飛行曲がり等の不具合が頻発し、クリーニング動作を繰り返しても正常に復帰しない。

【0259】

⑤目詰まり

前述の印字試験後、プリンタの電源をオフにして放置し、1週間後に同様な印字試験を行った。その時の“インクの吐出状況”を目視で観察した。そして、以下に示す基準で評価した。

評価A：印字信号をプリンタに送信すると同時に、クリーニング動作なしで正常な印字を開始する。

評価B：クリーニング動作3回以内で、正常な印字を行う。

評価C：クリーニング動作6回以内で、正常な印字を行う。

評価D：クリーニング動作を7回以上繰り返しても、正常な印字が行えない。

【0260】

「各金属イオンの定量」

実施例1～21、比較例1～3で得られた顔料分散液を必要量取り出し、遠心限外濾過装置(C-15; ミリポア社)によって遠心分離処理した。フィルターとしては、タイプNMwL10000を使用し、遠心条件は、2,500G×60分とした。

得られた濾液10mgを酸素フラスコ法燃焼法で処理した後、0.2%硝酸水溶液に吸収させた。続いて、イオンクロマトグラフ法(カラム ionPac AS12A; 日本ダイオネクス社DX-500)でSi、Ca、Mg、Fe、Cr、Niの定量を行った。その結果を以下に示す基準で評価した。

【0261】

評価A：Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Niの各金属イオン量がそれぞれ100ppm以下であり、かつ総量が600ppm以下である。

評価B：Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Niの各金属イオン量のうち、100ppmに近いものがあるが、その総量が600ppm以下である。

評価C：Si、Ca、Mg、Fe、Cr、Niの各金属イオン量のうち、100ppmに近いものがあり、かつ、その総量が600ppmに近い。

評価D：Si，Ca，Mg，Fe，Cr，Niの各金属イオン量のうち、
100ppmを超えるものがあり、かつ、その総量が600
ppmを超える。

以上述べた評価の結果を表1に示す。

【0262】

【表1】

	保存安定性		印字評価					金属イオンの定量
	分散液	インク	①にじみ	②定着性	③光沢性	④吐出性	⑤目詰まり	
実施例1	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	A	A	A	B	B	B	A	A
実施例3	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例4	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例5	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例6	A	A	A	A	B	A	A	A
実施例7	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例8	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例9	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例10	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例11	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例12	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例13	B	B	A	A	A	A	B	B
実施例14	A	A	A	B	B	A	A	A
実施例15	A	A	A	B	B	A	A	A
実施例16	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例17	B	B	B	B	B	A	B	B
実施例18	B	B	B	A	A	A	B	B
実施例19	B	B	A	B	B	A	B	A
実施例20	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例21	C	B	B	A	A	B	B	C
実施例22	—	—	A	A	A	A	B	—
実施例23	—	—	A	A	A	A	A	—
比較例1	A	A	A	D	D	A	A	A
比較例2	C	C	A	C	B	B	C	C
比較例3	D	D	D	C	C	C	D	D
比較例4(*1)	—	—	D	C	C	C	D	—

*1：比較例4の結果は、シアンインクに関する部分（画像部分及びヘッドノズル部分）の
印字評価結果である。

【0263】

【発明の効果】

本発明は、以上詳記したとおり、保存安定性に優れた“顔料分散液およびイン

クジェット記録用インク”を提供することができる。また、昨今の高画質化、高速化のために、ノズルが微細化され、高い周波数で駆動するインクジェットヘッドを有するインクジェットプリンタに好適に用いることができる“インクジェット記録用インク”を提供することができる。更に、このインクは、特に写真と同等以上の印字品質を要求される光沢メディアに印字しても、定着性及び光沢性に優れた、にじみの少ない鮮明な印字画像を得ることができる。

なお、本発明に係る「顔料分散液及びそれを用いたインク」は、上記したインクジェット方式に用いられる以外に、万年筆、ボールペン、フェルトペン等の筆記具のインク液、エアースプレー等を使用する塗料、産業コーティング液などの、様々な用途にも用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高画質化、高速化されたインクジェットプリンタにおいても、安定した印字特性と保存安定性を確保し、かつ定着性及び光沢性に優れた画像を提供できる“顔料分散液の製造方法、その方法により得られた顔料分散液、その顔料分散液を用いたインクジェット記録用インク”を提供すること。

【解決手段】 少なくとも1つの親水性の分散性付与基を、直接及び／又は多価の基を介して、顔料表面に導入する表面処理顔料の表面処理工程と、前記表面処理工程で得られた表面処理顔料を水系媒体中に分散する分散工程とからなる顔料分散液の製造方法であって、前記分散工程が、少なくとも、前記表面処理顔料、湿潤剤、及び、水との混合液状態で分散処理する工程であり、かつ、分散性及び／又は定着性を付与する樹脂が、前記分散工程時及び／又は分散工程後に添加される、ことを特徴とする顔料分散液の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-108788
受付番号	50100512980
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 4月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 4月 6日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002369
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
【氏名又は名称】	セイコーエプソン株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100099195
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビ ル29階 信栄特許事務所
【氏名又は名称】	宮越 典明

次頁無

特願 2001-108788

出願人履歴情報

識別番号

[000002369]

1. 変更年月日

1990年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

氏名

セイコーエプソン株式会社